N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE DE CHIMIE PHYSIQUE QUANTIQUE

PAR

Eric ROCHE

Maître ès-Sciences Physiques
(mention Chimie-Physique)

SUJET

Quelques aspects de la cristallisation du triacétate de cellulose à partir de solutions diluées.

Soutenue le 9 Mars 1972, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. Ph. TRAYNARD — *Président*

D. GAGNAIRE
H. CHANZY
A. BOURRET — *Examinateurs*

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE DE CHIMIE PHYSIQUE QUANTIQUE

PAR

Eric ROCHE

Maître ès-Sciences Physiques
(mention Chimie-Physique)

SUJET

Quelques aspects de la cristallisation du triacétate de cellulose à partir de solutions diluées.

Soutenue le 9 Mars 1972, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. Ph. TRAYNARD — *Président*

D. GAGNAIRE
H. CHANZY
A. BOURRET — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures

MM.	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT P)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 16 Novembre 1971

Je remercie bien sincèrement Messieurs Ph. TRAYNARD, directeur de l'Ecole Française de Papéterie, D. GAGNAIRE, directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, et A. BOURRET, ingénieur au service de microscopie électronique du C.E.N.-Grenoble, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Ce travail a été éffectué sous la direction de Monsieur CHANZY qui m'a beaucoup soutenu dans mon apprentissage de chercheur, ce dont je lui suis très reconnaissant.

Je remercie tous les techniciens et chercheurs du C.E.R.M.A.V. qui m'ont apporté leur aide, plus particulièrement Monsieur VUONG pour la microscopie électronique.

Le travail de diffraction aux rayons-X a été effectué à l'Université de Montréal dans les laboratoires du Professeur MARCHESSAULT que je remercie ici, ainsi que Monsieur PLA, de l'Ecole Française de Papéterie, qui a bien voulu se charger des mesures de masse en osmométrie.

Je remercie également Melle DUPONT et Monsieur COLLOMB qui se sont occupés avec beaucoup de soin de la réalisation matérielle du texte.

T A B L E D E S M A T I E R E S

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

CHAPITRE I

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE ET BUT DU TRAVAIL 1

I.A- Les monocristaux de polymères 3
I.B- Polysaccharides et monocristaux 5
I.C- But de notre étude 9

CHAPITRE II

PREPARATION DES CRISTAUX DE TRIACETATE DE CELLULOSE ...11

II.A- Fractionnement, préparation et caractérisation du polymère de départ 13
II.A.1- Généralités 13
II.A.2- Fractionnement des acétates en G.P.C. 15
II.A.3- Préparation des dérivés peracétylés 25

II.B- Cristallisation du système triacétate de cellulose-nitrométhane avec précipitation par un non-solvant 32

II.B.1- Les monocristaux de polymère : techniques de croissance 32
II.B.2- Cristallisation des fractions de triacétate de cellulose; mise au point d'une méthode 36
II.B.3- Cristallisation fractionnée 41
II.B.4- Obtention de monolamelles; D.P. limite 47
II.B.5- Cristallisation par diffusion de vapeur 55
II.B.6- Conclusion 60

II.C- Cristallisation d'autres systèmes 62
II.C.1- Solubilité des acétates de cellulose dans les solvants organiques 62
II.C.2- Cristallisations 62

CHAPITRE III

ETUDE MORPHOLOGIQUE 75

III.A- Système triacétate de cellulose-nitrométhane 77
III.A.1- Description générale, habitudes de croissance 77
III.A.2- Inclusion de solvant 92
III.A.3- Etudes en diffraction 103

III.B- Autres systèmes 118

III.B.1- Diffraction électronique 118
III.B.2- Diffraction aux rayons-X 118

CONCLUSION 123

PARTIE EXPERIMENTALE

I- FRACTIONNEMENT EN G.P.C. 129
I.1- Appareillage 129
I.2- Produits 129
I.3- Préparation des solutions 129
I.4- Récupération des fractions 129

II- VISCOSIMETRIE 133
II.1- Viscosimétre 133
II.2- Mode opératoire 133
II.3- Solvants 134

III- PREPARATION DU DERIVE TRISUBSTITUE 134
III.1- Méthode de HOWLETT 134
III.2- Méthode de FATIADI 135
III.3- Acétolyse 135
III.4- Controle en R.M.N. 136

IV- TECHNIQUES DE CRISTALLISATION 139
IV.1- Préparation des solutions 139

IV.2- Bains thermostatés 139
IV.3- Filtration-trempe 139

V- OSMOMETRIE DE MEMBRANE 140
V.1- Appareillage et produits 140
V.2- Mesures 140

VI- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 142
VI.1- Microscope 142
VI.2- Préparation des échantillons 142
VI.3- Mesure de l'épaisseur des cristaux 144

VII- PESEE DU SOLVANT INCLU 147

VIII- DIFFRACTION ELECTRONIQUE 148
VIII.1- Préparation des grilles carbonées 148
VIII.2- Réglage du microscope 149
VIII.3- Réalisation de la diffraction ..149
VIII.4- Etalonnage de la rotation 150
VIII.5- Exploitation des clichés 150
VIII.6- Incertitudes 153

IX- RAYONS-X 154
IX.1- Appareillage 154
IX.2- Préparation des échantillons 155
IX.3- Réalisation des clichés 156
IX.4- Dépouillement des clichés 156
IX.5- Incertitudes 160

T A B L E D E S M A T I E R E S D E S F I G U R E S

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Figure 1 17
Figure 2 21
Figure 3 23
Figure 4 29
Figure 5 39
Figure 6 39
Figure 7 39
Figure 8 39
Figure 9 45
Figure 10 49
Figure 11 49
Figure 12 49
Figure 13 49
Figure 14 57
Figure 15 57
Figure 16 57
Figure 17 57
Figure 18 65
Figure 19 65
Figure 20 65
Figure 21 65
Figure 22 71
Figure 23 71
Figure 24 71
Figure 25 71
Figure 26 81
Figure 27 81
Figure 28 81
Figure 29 81
Figure 30 85
Figure 31 85
Figure 32 85
Figure 33 89
Figure 34 89
Figure 35 89
Figure 36 89
Figure 37 99
Figure 38 99
Figure 39 99
Figure 40 99
Figure 41 107
Figure 42 109
Figure 43 115
Figure 44 115
Figure 45 115
Figure 46 131
Figure 47 137
Figure 48 141
Figure 49 143
Figure 50 145
Figure 51 157

T A B L E D E S M A T I E R E S D E S T A B L E A U X

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Tableau I 25
Tableau II 43
Tableau III 63
Tableau IV 97
Tableau V 101
Tableau VI 102
Tableau VII 111
Tableau VIII 112
Tableau IX 113
Tableau X 117
Tableau XI 119
Tableau XII 120
Tableau XIII 133

C H A P I T R E I

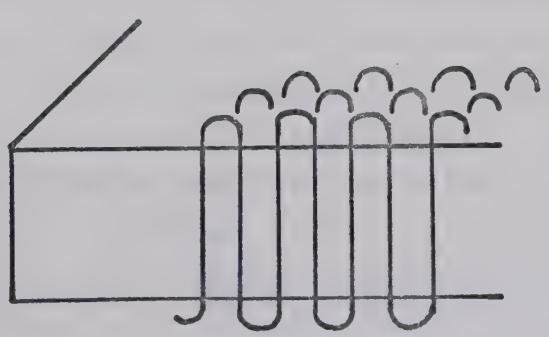
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

INTRODUCTION

I-1. LES MONOCRISTAUX* DE POLYMERES.

Il y a une quinzaine d'années, consécutivement à la découverte par TILL (1) KELLER (2) et FISCHER (3) des monocristaux de polyéthylène, un nouveau domaine de recherches s'est ouvert aux physiciens des polymères : l'étude de la structure et des propriétés des polymères cristallisés à l'état solide. Depuis, de très nombreux travaux ont été effectués sur les divers polymères. Le livre de GEIL (4) fait le point sur ces nouvelles connaissances, en mettant en valeur le rôle essentiel joué par l'étude des monocristaux dans l'élucidation de structures plus complexes.

Tous les monocristaux de polymères obtenus à partir de solutions diluées ont le même aspect général ; ils consistent en fines lamelles de formes géométriques dans le meilleur des cas, d'épaisseur 100 Å environ et 10 à 20 µ de côté. Leur taille, leur forme ainsi que leur régularité dépendent de leurs conditions de croissance. C'est ainsi que des facteurs importants sont la nature du polymère, le choix du solvant, la température, la concentration de polymère dissout et le rythme de croissance. Les premières expériences de diffraction électronique, rapportées par KELLER (2), indiquent que les molécules sont normales au plan des lamelles. Cette particularité est très importante car la longueur des molécules est bien supérieure à l'épaisseur de ces lamelles : les auteurs ont conclu que les chaînes moléculaires devaient être repliées comme indiqué simplement sur le schéma suivant :



*Par monocristal, les physiciens des polymères entendent organisation bidimentionnelle ayant une forme de cristal. Ceci n'exclut pas la présence de zones amorphes dans la troisième dimension.

Cette structure en chaînes repliées est aujourd'hui bien établie et doit être considérée comme le trait le plus caractéristique des monocristaux de polymère. De nombreuses autres propriétés ont été mises en évidence, le plus souvent sur le polyéthylène, qui permettent de mieux connaître aujourd'hui la cristallisation de ce polymère (5). Ces propriétés, établies sur un polymère idéal, ne sont pas toujours généralisables ; par exemple, lorsque la chaîne macromoléculaire comporte des groupes fortement polaires, la période de repliement ne varie plus avec la température.

Il est également prouvé qu'un certain désordre existe dans le cristal, localisé principalement à la surface de la lamelle, en particulier constitué par les repliements des chaînes moléculaires. Cette partie amorphe du monocristal est la partie la plus accessible aux traitements chimiques, d'autant plus sensible que les repliements peuvent être "sous tension" dans le cas de repliements très serrés. Ces deux dernières caractéristiques ont été récemment utilisées par KELLER et co-auteurs (6, 7, 8) pour, à partir de monocristaux de polyéthylène, d'une part, couper les chaînes moléculaires à l'endroit du repliement, d'autre part, obtenir des oligomères monodispersés du polyéthylène, caractérisés en G.P.C.

Bien que les développements les plus spectaculaires dans ce domaine des monocristaux de polymères aient été réalisés avec des polymères synthètiques, polyoléfines surtout, certains polymères naturels sont capables de cristalliser de la même façon. Cela est le cas par exemple du D.N.A. (9) et également de nombreux polysaccharides.

I-2. POLYSACCHARIDES ET MONOCRISTAUX.

Les rayons-X ont depuis longtemps permis d'observer des formes ordonnées de polyosides à l'état condensé, et il est acquis que des structures fibrillaires souvent observées sont partiellement au moins cristallines. Toutefois, ce type de composé se caractérise par l'existence de plusieurs structures polymorphes comme c'est le cas, par exemple, pour la cellulose (10) et l'amylose (11). A la suite des premiers travaux sur les monocristaux de polyéthylène, les chercheurs ont pensé que l'obtention de structures semblables pour les polysaccharides, du moins ceux qui sont linéaires, permettraient de réaliser des progrès importants dans l'étude de ces polymères.

En 1961, MARCHESSAULT et co-auteurs (12) obtiennent à partir de solutions aqueuses des monocristaux hexagonaux de xylane. La longueur moyenne des molécules étant environ trois fois supérieure à l'épaisseur des lamelles, ils concluent à une structure en chaînes repliées. Les clichés de diffraction électronique et de rayons-X identifient cette structure à la forme "sèche" déjà connue.

En ce qui concerne la cellulose et ses dérivés, des résultats aussi positifs ne seront pas obtenus tout de suite. Les premiers travaux de RANBY et NOE (13) et de MANLEY (14) permettent d'obtenir des cristaux épais de triacétate de cellulose dans le tétrachloroéthane et le nitrométhane, et de triéthylcellulose dans le benzène. Des cristaux mal définis de cellulose sont obtenus par saponification lente d'une solution aqueuse d'acétate de cellulose. Les auteurs optent pour une structure avec repliement des chaînes moléculaires, mais aucune preuve directe n'est apportée. MANLEY (15) réussira à faire croître des cristaux lamellaires minces et carrés de triacétate

de cellulose en ajoutant au nitrométhane un précipitant, le butanol. L'hydrolyse de ces cristaux détruit la structure sans permettre de passer à des monocristaux de cellulose (16). MANLEY n'a pu obtenir de cliché de diffraction électronique reproductible, mais de nombreuses évidences lui font admettre une structure en chaînes repliées, dont la maille élémentaire est du type triacétate de cellulose II. Il faut attendre 1969 pour voir préparer des monocristaux monolamellaires isolés, de triacétate de cellulose, comparables à ceux obtenus avec les autres polymères. PATEL et PATEL (17, 18) ont utilisé pour cela une technique d'évaporation du solvant (nitrométhane). Mais ils n'ont pu réaliser le diagramme de diffraction électronique.

Les difficultés de préparation de bonnes "solutions" de cellulose sont le principal obstacle rencontré par les chercheurs dans leurs tentatives de cristallisation de ce polymère (19). On sait en effet que les molécules de cellulose en solution sont rigides en partie à cause de liaisons hydrogènes intra-moléculaires. Ainsi, MAEDA, KAWADA et KAWAI (20, 21), à partir de procédés de solubilisation classiques n'ont pu qu'obtenir des cristaux épais bâtis sur le modèle "franges micellaires". Par contre, à partir de solutions aqueuses additionnées de carbonate de soude et de méthanol, dans lesquelles les liaisons hydrogènes ne s'établissent plus, ils obtiennent des lamelles, assez mal définies. Dans ces monocristaux, les molécules sont repliées et des mesures de diffraction électronique (le cliché n'est pas publié) supposent une structure du type cellulose II. Toutefois, pour l'instant, ces résultats ne sont pas très convaincants.

Le problème de la rigidité des molécules ne se pose pas pour l'amylose. Ce polyoside est constitué à partir du même motif monomère que la cellulose (D-glucopyranose), mais les enchainements sont 1-4 α au lieu de 1-4 β, ce qui lui

confère une grande flexibilité. L'amylose présente la particularité de pouvoir former des complexes cristallins, en particulier avec les alcools et certains cations minéraux en solution aqueuse (11). Dans ces complexes qui peuvent être hydratés l'amylose adopte une conformation hélicoïdale (forme V). Deux autres structures cristallines sont connues (formes A et B) où les chaînes sont étirées. MANLEY (22) a préparé des monocristaux d'amylose par précipitation d'une solution aqueuse au moyen de n-butanol. Ils consistent en lamelles rectangulaires dans lesquelles les chaînes sont repliées. Les diagrammes de diffractions électronique et de rayons-X sont en faveur d'une maille élémentaire de type "amylose V".

Le travail réalisé indépendamment sur le même sujet par YAMASHITA (23, 24) est plus intéressant et plus complet. Celui-ci s'est en effet attaché à étudier l'influence de la nature des corps complexant sur les dimensions de la maille élémentaire du cristal obtenu. Lorsque l'agent complexant est le n-butanol ou le n-propanol, le cristal est constitué d'un assemblage serré d'hélices comprenant 6 résidus glycosidiques par tour (hélice "6_1"). Ce complexe est de plus monohydraté ; un séchage énergique provoque un resserrement de la structure. Dans le cas d'alcools ramifiés comme les alcools isopropylique isobutylique, tertiobutylique, les nouveaux diagrammes de diffraction s'expliquent en attribuant à l'amylose une conformation en hélice "7_1". Au moment de la formation du cristal, la cavité créée à l'intérieur de cette hélice permet de loger ces alcools d'un plus grand encombrement que les alcools linéaires. La structure obtenue n'est pas altérée par l'évaporation de l'alcool dans la colonne du microscope électronique.

La plupart des autres monocristaux de polyosides connus à ce jour ont été préparés par BITTIGER et co-auteurs

(25, 26, 27). Le tricarbanilate de cellulose (de faible D.P.) en solution dans un mélange chloroforme-éthanol cristallise sous forme de lamelles hexagonales par évaporation du solvant ; il en est de même pour le complexe amylose-éthanol en solution aqueuse.

Avec les autres polysaccharides et dérivés étudiés, ces auteurs n'obtiennent plus de monocristaux, mais trois types de fibrilles bien définis :

- Le tricarbanilate et le trinitrate de cellulose forment des fibrilles cylindriques à chaînes moléculaires étirées ;
- Le tribenzoate de cellulose et le mannane de Salep donnent des fibrilles plates en forme de ruban dans lesquelles les molécules pourraient être repliées perpendiculairement au sens de la fibre ;
- La méthylcellulose et le complexe amylose-hypoiodate forment des fibrilles striées avec une périodicité hélicoïdale. Les molécules seraient dans ce cas repliées parallèlement au sens de la fibre.

L'ensemble de ces observations permet à BITTIGER, HUSEMANN et KUPPEL de proposer un modèle de formation de la fibrille élémentaire de cellulose (28) un peu différent de celui déjà proposé par MANLEY (29). Mais à ce sujet, le débat resteouvert.

I-3. BUT DE NOTRE ETUDE.

La courte étude bibliographique* qui précède montre combien la cristallisation des polysaccharides est peu connue. On est en effet bien loin du nombre de publications relatives à ce même problème pour les polyoléfines. Pour certains polyosides, aucun travail n'est fait, pour d'autres, comme la cellulose et ses dérivés, la connaissance de ces phénomènes est très incomplète. Le plus souvent, on s'est borné à constater l'existence de structures monocristallines, toute investigation plus poussée se heurtant à des difficultés insurmontées pour l'instant.

Dans le cadre des programmes scientifiques du C.E.R.M.A.V. nous avons choisi d'étudier la cristallisation du triacétate de cellulose à partir de solutions diluées.

La première approche de cette question devait consister à maîtriser les techniques expérimentales de préparation des monocristaux de ce polymère. Cela impliquait :

- d'une part, exploiter les possibilités de la cristallisation dans le système nitrométhane-butanol déjà connu ; c'est-à-dire essayer de contrôler la croissance des monocristaux afin notamment d'obtenir des cristaux monolamellaires ;
- d'autre part, rechercher s'il existe d'autres systèmes donnant les mêmes résultats, en recensant au passage les formes cristallines obtenues.

Une fois cette première étape franchie, nous avions l'intention d'exploiter la structure particulière du monocristal de polymère lors d'une attaque chimique en milieu hétérogène : nous voulions répéter sur le triacétate de cellulose les expériences faites par KELLER (5, 6, 7) sur le polyéthylène, c'est-à-dire obtenir des oligomères par attaque chimique

---

*On peut signaler encore les travaux de QUIGLEY (30) sur le Mycodextrane et de MANLEY (31) sur la triéthylcellulose.

localisée à l'endroit du repliement présumé des chaînes. Ces composés constitueraient des corps modèles du triacétate de cellulose, quasiment monodispersés.

Nous avions enfin, en entreprenant cette étude, un troisième but : obtenir le cliché de diffraction électronique des monocristaux de triacétate de cellulose. Il était en effet singulier de constater que les cristaux de xylane, d'amylose, et même de cellulose diffractaient, mais pas ceux de triacétate de cellulose ; les auteurs ont pensé que ce polymère était particulièrement fragile au rayonnement électronique. Il manquait donc jusqu'à présent la preuve indiscutable de la nature "cristalline" des soi-disant monocristaux de triacétate de cellulose. C'était là une ambiguité que nous désirions lever, d'autant plus qu'elle était un frein à tout développement ultérieur de notre travail dans ce domaine.

Nous avons éprouvé beaucoup de difficultés à mettre au point une méthode permettant d'obtenir des monocristaux monolamellaires ; cela a nécessité, en particulier, un fractionnement préalable du polymère. Comme nous étions limités dans le temps, nous avons dû remettre à plus tard la réalisation du deuxième objectif de notre programme. En conséquence, on trouvera dans le texte qui suit essentiellement deux parties :

- préparation et cristallisation du polymère ;
- étude morphologique et caractérisation des cristaux obtenus.

-o-O-o-

C H A P I T R E II

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

PREPARATION DES CRISTAUX DE TRIACETATE DE CELLULOSE

II-A- FRACTIONNEMENT, PREPARATION ET CARACTERISATION DU POLYMERE DE DEPART.

II-A-1. GENERALITES.

Nous voulons ici, en précisant quelques notions de base de la physico-chimie des polymères, présenter celui qui a fait l'objet de notre étude, le triacétate de cellulose.

II-A-1.1/ Polymères et polydispersité ; mesure des masses moléculaires.

Un polymère présente, comme son nom l'indique, une chaîne moléculaire qui est la répétition d'un même motif, le monomère.

Le nombre de monomères présents dans une macromolécule suffit à caractériser celle-ci.

Un polymère composé de macromolécules de même longueur est dit monodispersé.

En général, dans un même échantillon, les molécules n'ont pas toutes le même nombre de momomères. L'échantillon est dit polydispersé.

La polydispersité "mesure" l'homogénéité d'un polymère. Cet état polydispersé fait que toute mesure sur un polymère ne donne qu'une valeur moyenne des valeurs vraies pour chaque molécule. Il en est ainsi de la mesure de la masse moléculaire d'un échantillon. La place qu'occupe dans les livres consacrés aux polymères cette question de la détermination et de la distribution de la masse moléculaire, indique bien l'importance du problème. Nous en rappelons ici les grande lignes, citant pour l'essentiel BILLMEYER (32), MILLER (33),

RODRIGUEZ (34).

Si l'on considère un échantillon de polymère pour lequel il y a n_i molécules ayant la masse M_i on définit alors :

La Masse moyenne en nombre : $\overline{M}_n = \frac{\Sigma\ M_i\ n_i}{\Sigma\ n_i}$

La Masse en poids : $\overline{M}_w = \frac{\Sigma\ M_i^2\ n_i}{\Sigma\ M_i\ n_i}$

Il est facile de constater que $\overline{M}_w$ est sensible aux fortes masses.

La polydispersité : $P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 1$

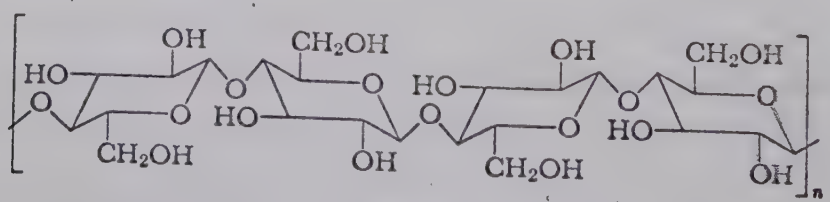
Des considérations théoriques montrent que le $\overline{M}_n$ est atteint par des mesures qui "comptent" les molécules, telles que l'osmométrie.

Au contraire, la masse mesurée en diffusion de la lumière s'identifie au $\overline{M}_w$.

Les mesures de viscosimétrie ne permettent pas de donner directement une valeur de la masse, mais nécessitent un étalonnage préalable par l'une des méthodes ci-dessus. Toutefois, elles présentent l'avantage de ne nécessiter aucun appareillage complexe.

II-A-1.2/ Les acétates de cellulose.

La formule développée présentée ci-dessous précise la structure chimique de la cellulose :



cellulose

La cellulose est un polymère naturel, polydispersé, dont les molécules sont composés d'unités D-glucose liées par des liaisons β-1,4 glycosidiques.

L'acétate de cellulose est un dérivé où des protons des groupements hydroxyles sont remplacés par des groupements acétyles. Pour caractériser les différents acétates de cellulose en fonction du taux de substitution, on définit le degré de substitution ou D.S.

D.S. = nombre moyen de groupements acétyles par unité glycosidique.

Pour le triacétate : D.S. = 3.

Nous tirons du livre de R.L. WHISTLER (35) quelques autres caractéristiques des acétates de cellulose :

Masse d'une unité glycosidique :

$$M_o = 162 + 42\ (D.S.)$$

M_o triacétate = 288.

Calcul du D.S. à partir du pourcentage d'acétyl p ,

$$D.S. = \frac{3.86 \times p}{102.4 - p}$$

D.P. = nombre moyen de monomères glycosidiques par molécule.

Masse: $\overline{M} = M_o \times D.P.$

II-A-2. FRACTIONNEMENT DES ACETATES EN G.P.C..

II-A-2.1/ Introduction.

MANLEY (15) signale avoir mené ses expériences de cristallisation sur plusieurs fractions s'étendant en poids moléculaire de 36.000 à 135.000 , ces fractions ayant été préparées par précipitation fractionnée. Il nous est apparu indispensable d'opérer nous aussi sur des fractions assez homogènes

afin de faciliter la mise au point de la technique de cristallisation.

La présence d'un appareil de "Gel Permeation Chromatography" au laboratoire nous a orienté vers ce type de fractionnement.

Cette technique, initialement développée par MOORE (36) a connu récemment un grand essor (37). De très nombreux polymères ont ainsi fait l'objet d'études en G.P.C. (38). En ce qui concerne la cellulose et ses dérivés, il s'est agi essentiellement d'études qualitatives sur la distribution en masse du polymère en fonction des différents paramètres (D.S. D.P.) ou traitements chimiques subis (39, 40).

Nous avons voulu plutôt réaliser un fractionnement "productif" du triacétate de cellulose c'est-à-dire récupérer des fractions utilisables en tant que matière première.

II-A-2.2/ Principe du fractionnement.

La chromatographie sur gel est une technique de séparation d'un type particulier qui utilise la différence de pénétration des molécules du soluté à l'intérieur des particules rigides du gel. Au cours de la chromatographie les petites molécules diffusent largement dans les pores des grains du gel où elles parcourent un trajet très long. Les molécules plus grosses, au contraire pénètrent moins facilement et sont éluées plus rapidement. A la limite,les molécules de masse moléculaire très élevées ne pénètrent pas dans les grains et sont éluées les premières (44).

Dans le cas idéal, la séparation est due exclusivement au degré de réticulation du gel et conduit à un fractionnement d'après les masses moléculaires comme indiqué sur la Figure 1.

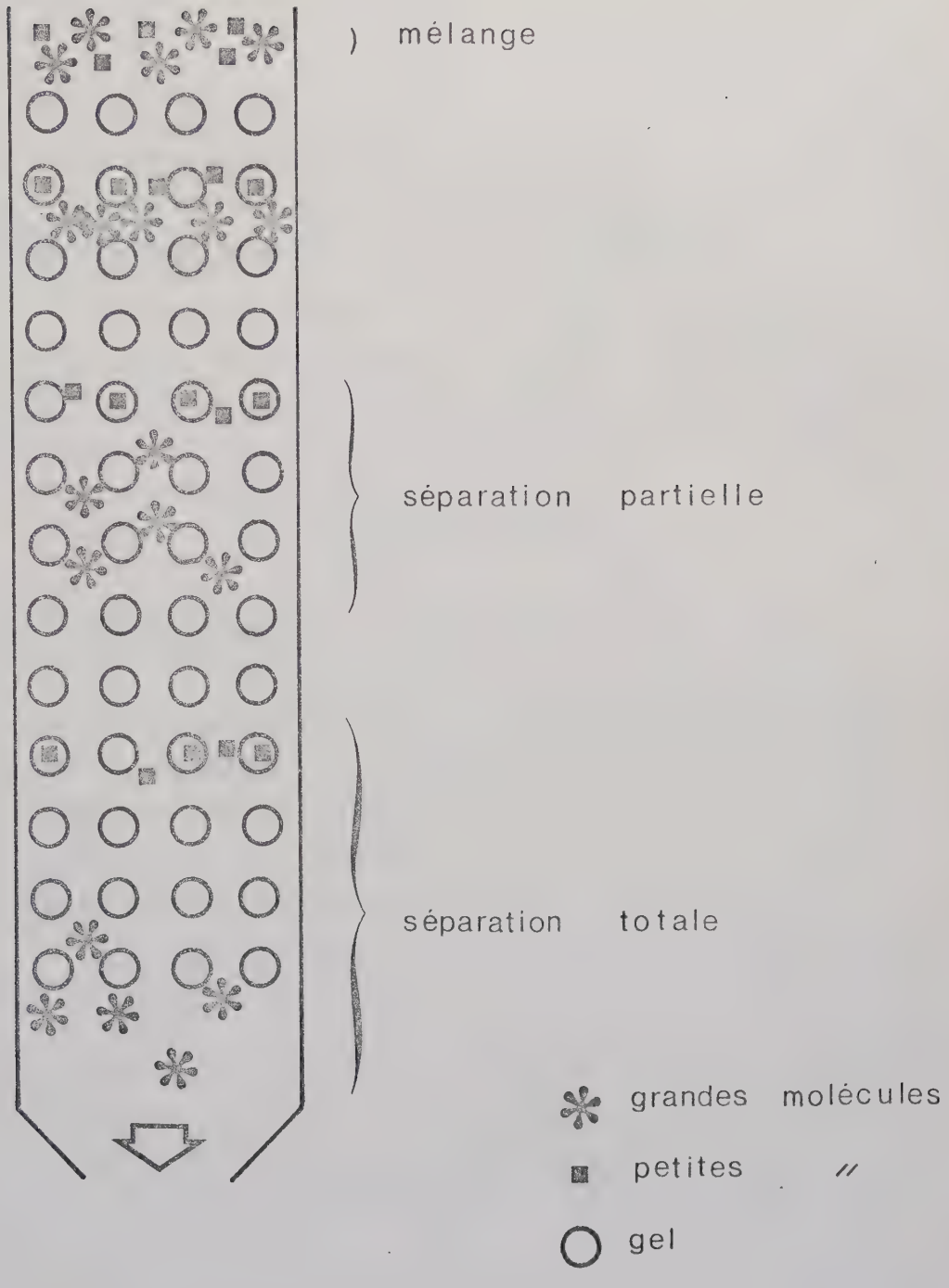


Figure 1 Principe du fractionnement en G.P.C.

En principe, l'appareil est calibré par des échantillons standarts ce qui permet de déduire la masse moléculaire directement d'après le chromatogramme.

L'absence d'étalonnage pour les acétates de cellulose d'une part, la difficulté d'application du calibrage universel aux composés cellulosiques soulignée en particulier par SEGAL et Col. (45) d'autre part, ne nous ont pas permis de caractériser directement les fractions.

Cela a été fait par viscosimétrie.

II-A-2.3/ Fractionnement et résultats.

Nous avons utilisé un appareil de G.P.C. équipé d'un collecteur automatique de fractions, et fonctionnant sur acétone. Ce solvant ne solubilisant pas le triacétate de cellulose*, nous avons fractionné un acétate commercial de D.S. = 2.45 nous réservant de peracétyler les fractions par la suite.

Le fractionnement obtenu est illustré par le chromatographe de la Figure 2.

Nous avons recueilli toutes les fractions comprises entre les "tops" 35 et 51. Mais, seules, les fractions "40 à 46" ont été effectivement recueillies pour des raisons évidentes de rendement. Nous avons pu rassembler ainsi environ 50 mg de chaque fraction.

Le contrôle du fractionnement a été effectué par mesure de la viscosité intrinsèque de chaque fraction (Fig. 3). On peut constater que les valeurs obtenues s'étagent de façon satisfaisante. En utilisant la loi de HOLMES-SMITH(47), nous avons pu estimer les masses moyennes de ces différentes fractions. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau I.

*A l'époque de cette étude, les travaux de COWIE (46) n'étaient pas encore publiés.

Figure 2 Chromatographe de G.P.C. de l'acétate de cellulose.

* une Unité Volumétrique = 5 cm^3

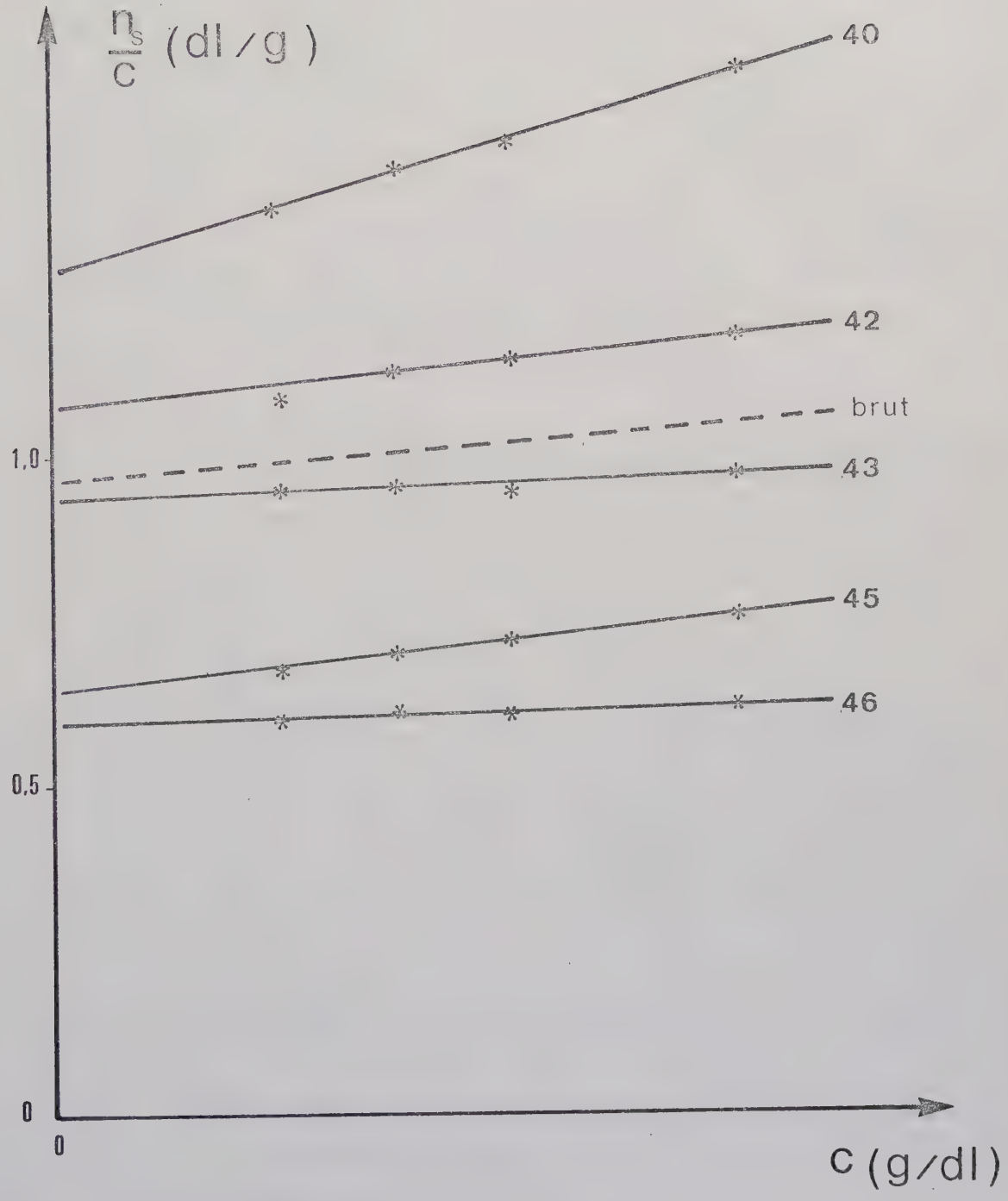


Figure 3 Viscosités des fractions de G.P.C.
(acétone, 20°C.)

Il semble donc que ce type de fractionnement soit intéressant, malheureusement, nous n'avons pu l'utiliser de façon intensive. La nécessité d'opérer des transformations chimiques nous a conduit à regrouper les fractions pour avoir des quantités manipulables. Nous avons rassemblé :
- d'une part, les fortes masses (fractions 40 - 43),
- d'autre part, les masses faibles (fractions 45 et 46).
La fraction 44, la plus abondante, a été maintenue telle que, afin de posséder un échantillon aussi peu polydispersé que possible.

TABLEAU I : Caractérisation des fractions obtenues par G.P.C.. d'après HOLMES-SMITH (acétone 20°C).

Fraction	(η) dl/g	Masse	D.P.
40	1.24	51.000	190
42	1.04	43.000	160
Acét. Brut	0.93	39.000	150
43	0.91	38.000	140
45	0.63	26.500	100
46	0.58	24.500	90

II-A-3. PREPARATION DES DERIVES PERACETYLES.

Nous avons utilisé 2 types de réactions :
- acétylation "douce" ;
- acétolyse.

II-A-3.1/ Contrôle des résultats.

Nous avons contrôlé les 2 facteurs essentiels : D.S. et D.P..

a/ - D.S.

Nous avons évité le dosage chimique des groupements acétyles qui présente l'inconvénient de nécessiter des opérations longues et minutieuses.

Le D.S. a été mesuré directement en R.M.N. d'après les travaux de GAGNAIRE et VINCENDON (48). La méthode consiste à doser les protons des groupements acétyles par rapport à ceux des cycles glycosidiques. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, tout en donnant une bonne précision.

d/ - D.P.

Le D.P. des produits d'acétylation a été contrôlé par viscosimétrie. Afin de vérifier la non-dégradation des fractions après réaction, nous avons effectué les mesures de viscosité dans le nitrométhane qui est un solvant aussi bien des acétates que des triacétates. Malheureusement, aucune loi de viscosité pour les acétates de cellulose dans ce solvant n'étant connue actuellement nous avons dû nous contenter de mesures comparatives.

Lorsqu'il s'est agi d'obtenir un ordre de grandeur de la masse des dérivés peracétylés, nous avons mesuré la viscosité intrinsèque de ceux-ci dans un solvant mixte dichlorométhane-méthanol, en utilisant les relations établies par CUMBERBIRCH et HARLAND (49).

II-A-3.2/ Acétylation douce.

Cette technique a été développée en particulier pour permettre la peracétylation des fractions d'acétate de cellulose sans modifier la distribution des masses. Deux méthodes

ont été testées :

- La première d'après HOWLETT (50) où l'acétylation se fait dans la pyridine par de l'anhydride acétique pur ;
- La deuxième d'après FATIADI (51) où l'agent acétylant est un mélange d'anhydride acétique et d'acide orthophosphorique pur.

Les deux méthodes donnent des résultats satisfaisants en D.S. et D.P.. Nous avons opté pour la première en raison de sa simplicité. La Figure 4 montre le résultat du contrôle de non-dégradation effectué sur deux des fractions.

On obtient une viscosité supérieure pour les dérivés peracétylés. Ceci peut être attribué au changement de la nature chimique du composé. On peut en tout cas être rassuré sur la "douceur" de la peracétylation.

Les deux échantillons de triacétate ainsi obtenus ont des D.P. respectifs de 100 et 200 approximativement.

II-A-3.3/ Acétolyse.

Cette dernière méthode a été développée à la suite des premiers résultats de cristallisation où il s'est avéré que les masses les plus faibles cristallisaient le mieux. Rappelons que l'acétolyse est une acétylation qui s'accompagne de la rupture de certaines liaisons glycosidiques.

Nous avons appliqué la méthode de KAUSTINEN et Col. dans laquelle l'acétylation est réalisée en milieu dichlorométhane en présence d'un catalyseur, l'acide perchlorique. Le choix de la quantité de catalyseur permet d'obtenir différents D.P. de 20 à 200. Nous avons préparé un dérivé annoncé comme présentant un D.P. de l'ordre de 80.

Ceci a été vérifié par mesure de la viscosité intrinsèque de ce composé dans le nitrométhane à 30°C. La valeur trouvée (0.55 dl/g), correspondant effectivement par recoupe-

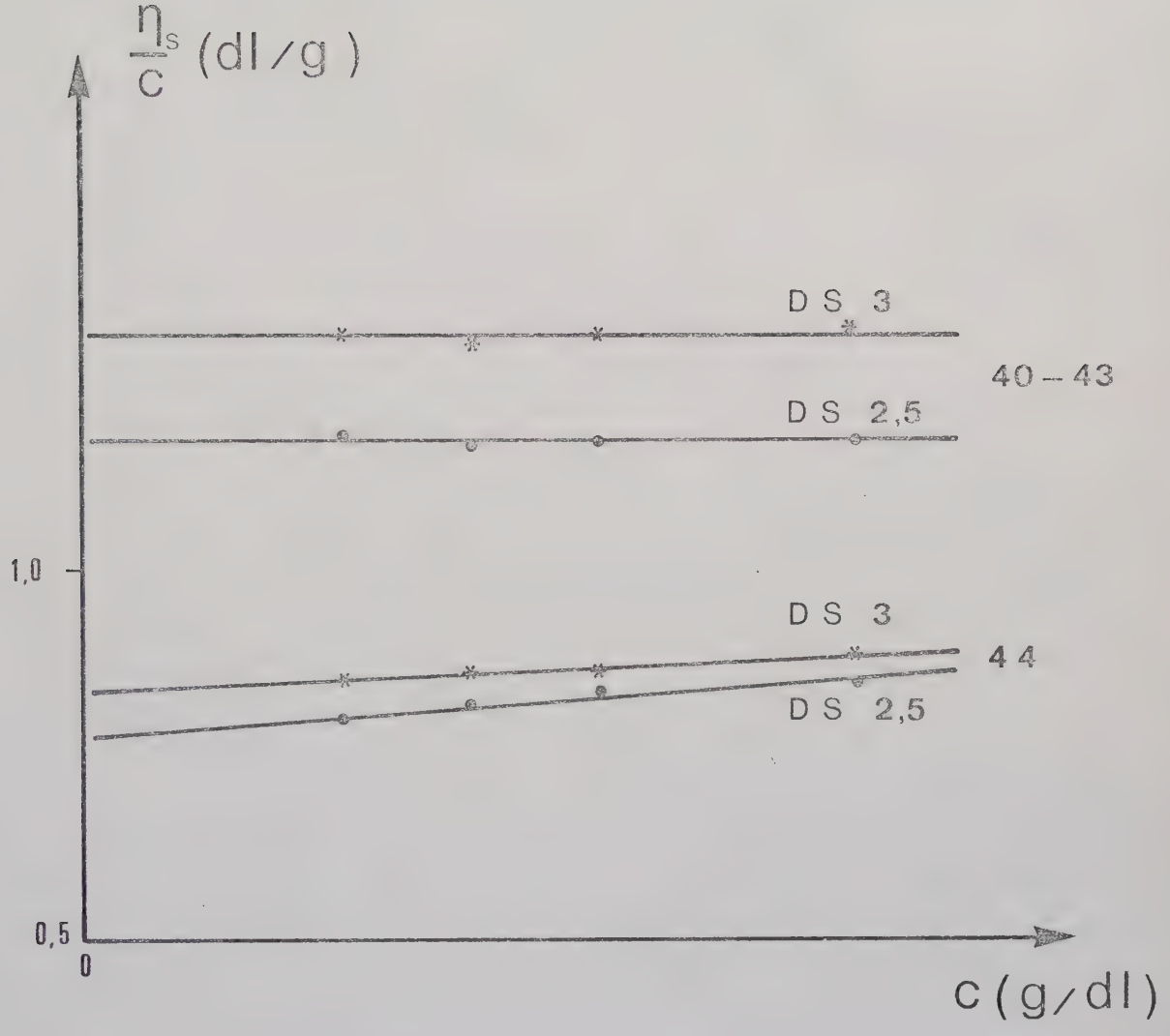


Figure 4

Viscosités des fractions
avant et après acétylation.
(nitrométhane;30°C.)

ments avec les valeurs trouvées pour des triacétates de cellulose de masse connue, à un D.P. de cet ordre de grandeur.

Le degré de substitution du triacétate ainsi préparé a été trouvé compris entre 2.9 et 3.0 ce qui est entièrement satisfaisant.

II-B- CRISTALLISATION DU SYSTEME TRIACETATE DE CELLULOSE-NITROMETHANE, AVEC PRECIPITATION PAR UN NON-SOLVANT.

II-B-1. LES MONOCRISTAUX DE POLYMERE : TECHNIQUE DE CROISSANCE.

L'importance prise depuis une dizaine d'années par l'étude des monocristaux de polymères synthétiques a suscité la publication de revues détaillées ou d'articles de synthèse sur ce sujet, postérieures au livre de GEIL (4) ; citons notamment KELLER (53,54,55) SHARPLES (56), BLACKADDER (57), ZACHMANN (58), MANDELKERN (59), INGRAM et PETERLIN (60) et enfin FAVA (61,5).

II-B-1.1/ Principes généraux.

Nous ne parlerons ici que des techniques de croissance à partir de solutions diluées, techniques qui sont le plus souvent employées.

Toute cristallisation nécessite généralement la formation préalable de germes. Ce but est atteint en amenant la solution à un état de sursaturation : c'est un état métastable à la limite entre dissolution et précipitation. Dans ces conditions, la présence de germes entraîne rapidement la cristallisation du polymère qui atteint ainsi un état thermodynamiquement plus stable.

Les théories de la cristallisation des polymères proposées par MANDELKERN (59) et LAURITZEN et HOFFMAN (62,63) soulignent que la formation des germes est l'étape déterminante. En état de surfusion, il est statistiquement probable que des molécules se condensent car le potentiel chimique d'une molécule dans un réseau cristallin est plus faible qu'en solution. Mais cela nécessite au niveau du système global molécules-sol-

vant, un apport d'énergie correspondant à la création de surfaces au sein de la solution. La formation de germes ne provoque une diminution effective de l'énergie libre totale que pour des germes assez volumineux. En dessous d'une certaine taille critique, la redissolution correspond à l'état le plus stable.

La formation de ces germes stables coûte donc énormément d'énergie ce qui nécessite la condensation simultanée d'un grand nombre de molécules. Ceci prend un temps assez long, jusqu'à plusieurs jours ou bien nécessite un état de surfusion plus prononcée.

La croissance ultérieure des cristaux se fait par nucléations secondaires sur la surface des germes primaires. Les germes secondaires présentent une surface d'interaction avec le solvant beaucoup plus faible que les germes primaires. Cette deuxième nucléation nécessite donc peu d'énergie et est par conséquent très rapide.

Les théories dont nous venons de donner un aperçu, parce qu'elles ne tiennent pas compte de tous les résultats expérimentaux, ont été récemment remises en question, notamment en ce qui concerne la phase de propagation par BINSBERGEN (64, 65) et SKOULIOS (66).

II-B-1.2/ Méthodes expérimentales classiques.

Il existe en gros deux façons d'obtenir la sursaturation :

- La première, et la plus souvent employée, consiste à préparer la solution à chaud puis à la refroidir à des températures où le polymère n'est plus soluble ordinairement.
- La deuxième consiste à faire évaporer le solvant à température constante. Une illustration de cette méthode a été récemment

fournie par PATEL et PATEL (17). Dans cette technique, une lame de verre initialement plongée dans la solution est hissée très lentement au-dessus de la surface,le tout dans une enceinte calorifugée. Le solvant s'évapore dans son atmosphère donc très lentement ; il en résulte la formation d'un film comportant des monocristaux à la surface de la lame.

Il est important, à ce stade, de remarquer combien le choix du solvant est déterminant. Un très bon solvant ne convient pas car il faut que la solubilité du polymère varie avec la température et la concentration. KEITH et PADDEN (67) en obtenant les premiers des monocristaux de polystyrène isotactique ont souligné qu'il fallait choisir un solvant pauvre. Si un tel solvant existe pratiquement toujours dans le cas des polyoléfines, la cristallisation des polymères naturels nécessite souvent l'adjonction d'un non-solvant à la solution. Ainsi, KEITH et PADDEN (9) ont fait croître des monocristaux d'un polynucléotide, le D.N.A., dans un mélange eau-éthanol. Des mélanges pyridine-éthanol et eau-éthanol furent utilisés par BITTIGER et HUSEMANN (28) dans le cas, respectivement, du tricarbanilate d'amylose et de l'amylose. En ce qui concerne le triacétate de cellulose, il est possible d'obtenir des formes cristallines dans le nitrométhane seul. Toutefois, MANLEY (15) n'a pu obtenir des cristaux de type monolamellaire que par apport de butanol ; à l'heure actuelle aucun autre système conduisant à des cristaux lamellaires n'est connu.

A propos de ces techniques à base d'apport de non-solvant, il faut signaler une méthode développée par SCHLESINGER et LEEPER (68) pour obtenir des hédrites de gutta-percha. C'est la technique dite à"diffusion de vapeur": la solution de polymère et le non-solvant ne sont en contact que par leurs vapeurs, le non-solvant diffuse dans la solution amenant ainsi de façon douce une légère sursaturation.

II-B-1.3/ Auto-ensemencement.

Les suspensions cristallines obtenues par les méthodes décrites précédemment sont en général assez hétérogènes, présentant en particulier de nombreuses surcroissances génantes pour une observation précise. Un travail essentiel a été fait entre autres par KOVACS puis KELLER (69, 70, 71) sur le polyéthylène dans le but d'obtenir des cristallisations homogènes et contrôlables : c'est la technique de l'auto-ensemencement.

Dans cette méthode, on part d'une suspension cristallisée de façon classique. Celle-ci est réchauffée afin de dissoudre les cristaux pour ne laisser en équilibre,à une température donnée,que de petits fragments cristallins très simples. On trempe ensuite la solution, ces fragments jouant le rôle de germes de cristallisation.

Lorsque le choix des températures est idéal, on constate que :

- la cristallisation commence sans retard ;
- elle est rapide (pratiquement instantanée) ;
- les cristaux obtenus sont très améliorés par rapport aux cristaux initiaux c'est-à-dire essentiellement monolamellaires, et très semblables entre eux.

Il est facile de contrôler la croissance de ces cristaux en particulier les dimensions latérales. Celles-ci sont commandées par le nombre de germes lui-même imposé par le choix de la température à laquelle on réchauffe la suspension originelle (72, 73).

On comprend l'intérêt d'une telle méthode. Malheureusement, elle n'est pas encore applicable à tous les types de polymères. Nous avons personnellement rencontré de grosses difficultés, sans doute dues à l'utilisation de solutions contenant une forte part de non-solvant.

II-B-2. CRISTALLISATION DES FRACTIONS DE TRIACETATE DE CELLULOSE.MISE AU POINT D'UNE METHODE.

II-B 2.1/ Introduction.

Les études réalisées jusqu'à présent dans le domaine des monocristaux, se divisent en deux catégories :

- Observation au microscope électronique de cristaux individuels ;
- Mesures macroscopiques sur des aggrégats de cristaux sédimentés.

Tout le travail connu à ce jour (15, 17, 74) sur le triacétate de cellulose est du premier type. Notre but est plutôt d'obtenir de grandes quantités de cristaux monolamellaires le plus homogènes possible. La transposition des techniques décrites s'est pour cela révélée délicate.

II-B-2.2/ Technique de MANLEY (15).

Le principe en est le suivant : on solubilise le triacétate de cellulose dans le nitrométhane à chaud ; le butanol est ajouté alors à la solution, progressivement et tout en maintenant une température élevée. On laisse ensuite refroidir le mélange doucement à la température désirée, en général l'ambiante. MANLEY a obtenu de bons résultats en utilisant pour cela un vase DEWAR.

Remarque : Si MANLEY précise qu'il a fait cristalliser des échantillons de D.P. 35 à 450, il n'indique pas les pourcentages de butanol correspondants.

Nous avons tenté d'appliquer cette technique directement au triacétate non fractionné. Malgré de multiples essais, en jouant sur les paramètres pourcentage de butanol et température

de trempe, aucun résultat satisfaisant n'a été enregistré. Nous avons attribué cet échec à la polydispersité de l'échantillon. C'est pourquoi nous avons mené des expériences de fractionnement (cf. § II.A.)

Les essais de cristallisation décrits ici concernent essentiellement deux échantillons de triacétate de cellulose, de D.P. respectifs 100 et 200, le second étant plus polydispersé que le premier (cf. § A.III.2.).

Ni la technique décrite par MANLEY (15), ni des techniques dérivées (notamment cycles de température), n'ont donné de bons résultats. S'il est possible d'observer des monocristaux, les suspensions sont encombrées de précipité sans structure apparente. Ceci est sans doute dû à la forte proportion de précipitant (60 à 65 %) nécessaire à la croissance de monolamelles.

II-B-2.3/ Méthode des deux trempes.

Il nous a semblé que la partie amorphe précipitait la première au cours de la trempe et génait ensuite la croissance des cristaux. Afin d'éviter cet inconvénient, on trempe la solution une première fois à une température t_N (température de nucléation) assez haute, pour laquelle une certaine précipitation se produit. Ensuite, on trempe une deuxième fois la solution à la température t_C (température de cristallisation). L'observation d'un certain délai est nécessaire entre les deux opérations, au minimum 24 heures.

La technique a été appliquée aux deux échantillons avec des résultats différents (Figures 5 et 6). L'obtention de cristaux à caractère monolamellaire a nécessité une forte concentration en butanol (65 à 70 %), la même dans les deux

FIGURE 5 : Cristallisation de la fraction de forte masse.

. Conditions de cristallisation : méthode des 2 trempes.

- solvant : nitrométhane-butanol (67%).
- polymère : D.P.200, concentration 0,005%.
- températures : t_N=58°C., t_C=37°C.

FIGURE 6 : Cristallisation de la fraction de faible masse.

. Conditions de cristallisation : méthode des 2 trempes.

- solvant : nitrométhane-butanol (70%).
- polymère : D.P.100, concentration 0,005%.
- températures : t_N=48°C., t_C= ambiante.

FIGURE 7 : Cristallisation du triacétate de cellulose brut : début de croissance.

. Conditions de cristallisation : méthode des 2 trempes.

- solvant : nitrométhane-butanol (70%).
- polymère : D.P.120, concentration 0,01%.
- températures : t_N=50°C., t_C= ambiante.

. Prélèvement éffectué après 5 mn. de trempe.

FIGURE 8 : Cristallisation du triacétate de cellulose brut : fin de croissance.

. Conditions de cristallisation : Cf. figure 7.

. Prélèvement éffectué après 1 H. de trempe.

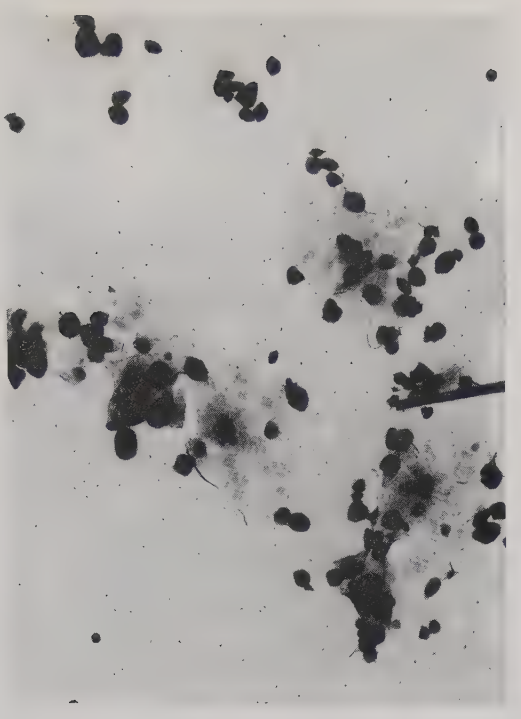


Figure 5

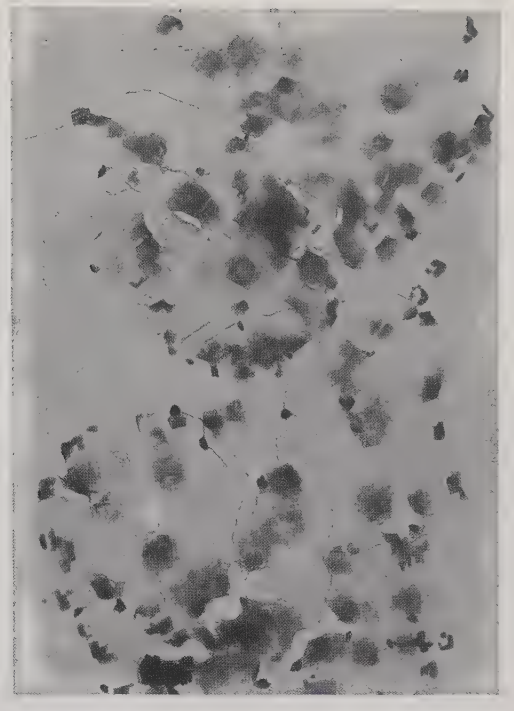


Figure 6

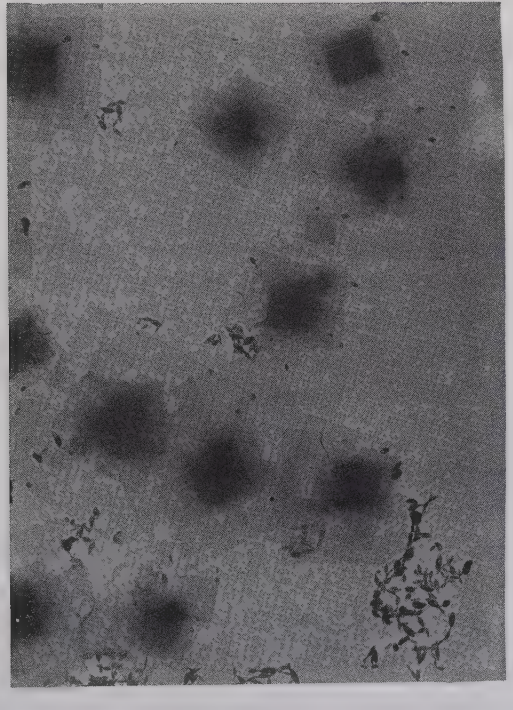


Figure 7

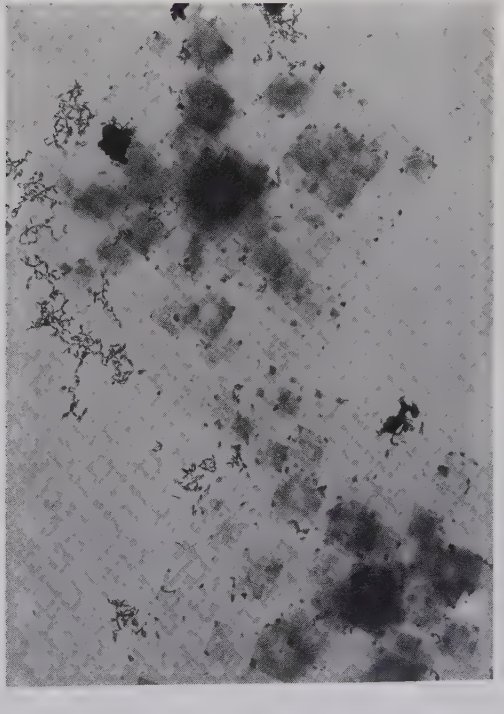


Figure 8

cas. Les températures t_N et t_C sont plus fortes pour les plus hauts D.P..

II-B-2.4/ Discussion.

Le résultat le plus important est que l'obtention des cristaux est beaucoup plus facile avec les plus faibles masses. A ce stade, il eut fallu cristalliser des échantillons de plus bas D.P. encore. Malheureusement, notre inexpérience en ce domaine nous avait fait rejeter de tels échantillons lors du fractionnement.

Poursuivre les essais sur nos deux fractions imparfaites ne présentait plus d'intérêt, d'autant moins que nous n'en possédions que quelques dizaines de mg. Puisque la méthode s'est révélée applicable au triacétate non fractionné nous avons préféré la mettre au point pour celui-ci.

II-B-3. CRISTALLISATION FRACTIONNEE.

II-B-3.1/ Adaptation de la méthode des 2 trempes.

La transposition de la méthode mise au point sur les fractions n'a été possible que par introduction d'une étape intermédiaire : le filtrage.

En effet, lors de son séjour à la température t_N la solution donne naissance à un précipité abondant. Le meilleur moyen de se débarasser de celui-ci est de filtrer la solution au moment de la trempe. Dans le cas précis du triacétate de cellulose que nous employons, il s'avère que la température t_C est l'ambiante, ce qui simplifie grandement ce problème du filtrage. Il n'est pas besoin d'opérer un filtrage à chaud

comme c'est le cas pour la cristallisation du polyéthylène (75), on prend seulement soin d'opérer rapidement (cf. Partie Expérimentale). Ainsi, la croissance du cristal se fait immédiatement après filtration.

II-B-3.2/ Croissance des cristaux.

En général, nous avons employé comme filtre un verre fritté de porosité 4 ce qui correspond à des pores de diamètre environ 10 µ. La porosité 5 convient également mais présente une tendance au colmatage. Les Figures 7 et 8 montrent le type de cristaux obtenus respectivement en début et en fin de croissance, celle-ci atteinte au bout d'une heure environ à la température t_C. La croissance est d'autant plus rapide que la trempe est plus énergique (écart $t_N \longleftrightarrow t_C$). La cristallisation est presque totale, en effet, on observe dans l'échantillon trés peu de précipité annexe.

- Choix des paramètres.

Du fait de la polydispersité de l'échantillon, toute étude rigoureuse des paramètres de cristallisation est difficile. Les meilleures conditions de croissance correspondent à t_N = 50°C, 70 % de butanol.

II-B-3.3/ Fractionnement.

On repère sur les clichés la présence d'un précipité fin : il s'agit du triacétate qui reste en solution à la température ambiante et qui précipite au séchage. A partir de la solution initiale on obtient donc 3 parties :

- Le triacétate qui précipite à t_N, retenu par le filtre ;

- Le triacétate qui cristallise sous le filtre à t_C ;
- Le triacétate qui reste dissous à t_C.

Afin de vérifier si ces 3 échantillons se différencient du point de vue de leur masse moléculaire, nous avons effectué la mesure de leur viscosité intrinsèque respective. Nous avons pour cela séparé les cristaux du précipité fin en opérant une centrifugation ce qui permet de retirer le solvant et avec lui le triacétate dissout.

Les résultats obtenus par viscosimétrie dans le nitrométhane sont illustrés par la Figure 9. Afin d'obtenir des valeurs plus précises sur les masses ainsi recueillies, des mesures ont été effectuées en osmométrie. Les résultats sont consignés dans le Tableau II.

TABLEAU II : Caractérisation des fractions de cristallisation.

Echantillon	QUANTITE RECUEILLIE	(η) dl/g	$\bar{M}_n$
CTA initial	1000 mg	1.0	30.000
CTA qui précipite à t_N	700 mg	1.2	46.000
CTA cristallisé	200 mg	0.5	15.000

Il s'opère donc un fractionnement selon les masses, ce qui est normal si l'on considère que l'on est dans des conditions trés semblables à celle d'une précipitation fractionnée (un solvant + un non-solvant). Compte tenu des diverses mesures effectuées, on peut attribuer à la fraction cristallisé un D.P. moyen de 60.

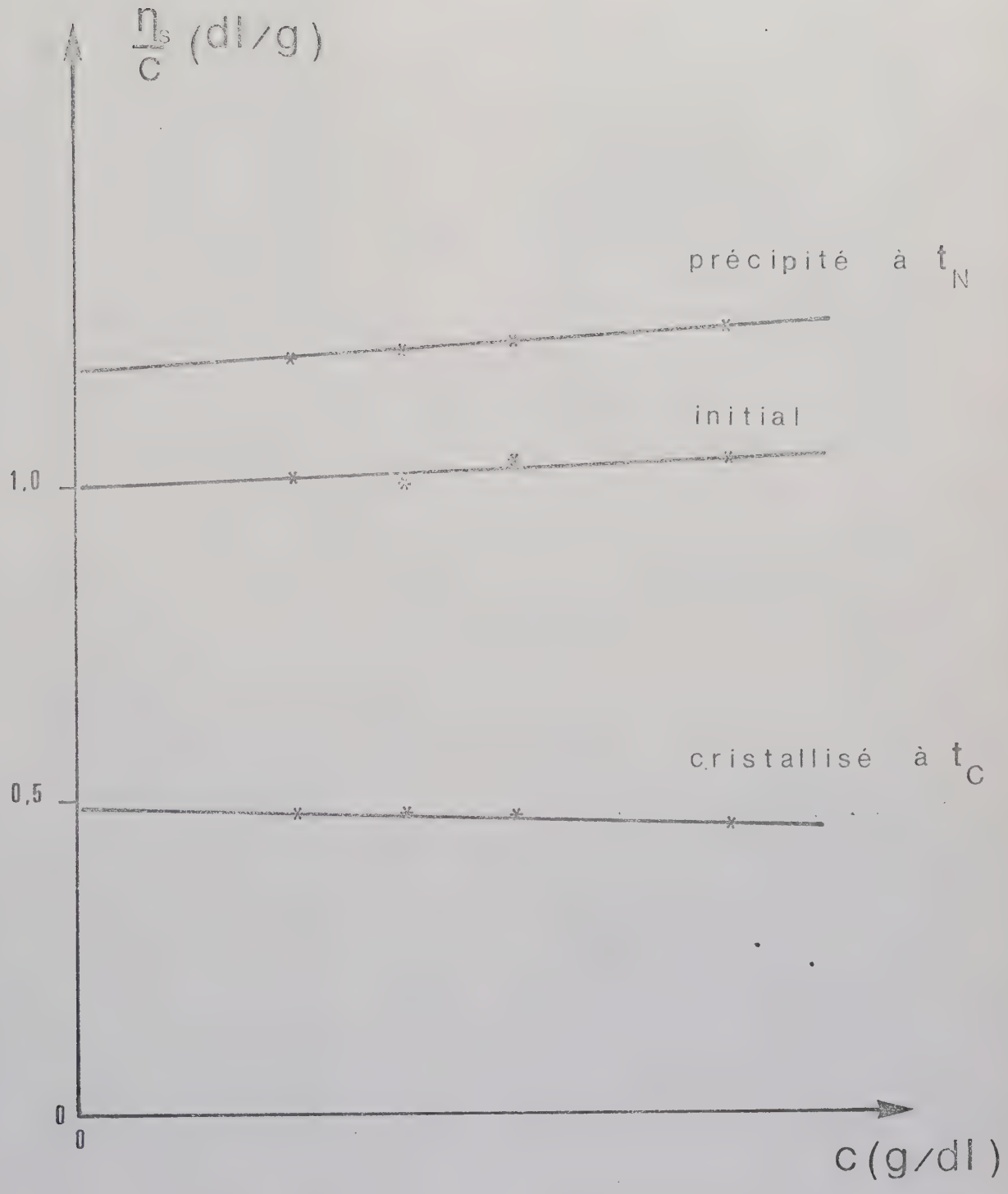


Figure 9 Viscosités des fractions de cristallisation.
(nitrométhane, 30°C.)

Des études récentes (76, 77) ont montré que les masses qui cristallisent sont aussi fonction de la température dans le cas du polyéthylène et des copolymères polyoxyéthylène-polystyrène, bien qu'il n'y ait pas de non-solvant. Dans notre cas, ce phénomène est plus marqué.

II-B-3.4/ Interprétation.

La présence d'une proportion importante de non-solvant provoque la précipitation des plus fortes masses lors du séjour à la température t_N de façon similaire à ce qui se passe lors d'une précipitation fractionnée. La sélection n'est donc pas très rigoureuse. A cette même température, des aggrégats se forment qui restent en solution et constituent des germes de cristallisation sur lesquels les molécules viennent co-cristalliser lors de la trempe. Les aggrégats formés sont sûrement complexes ce qui expliquerait que la cristallisation se fait d'abord en épaisseur.

II-B-4. OBTENTION DE MONOLAMELLES ; D.P. LIMITE.

II-B-4.1/ Cristallisation de la fraction de D.P. 60.

La fraction obtenue par cristallisation s'est avérée être un excellent produit de départ pour étudier la cristallisation et pour progresser vers des cristaux plus parfaits. Nous tenions en effet dans cet échantillon un produit cristallisant avec beaucoup de facilité.

C'est ainsi qu'il est possible de le faire cristalliser à 100 % en utilisant la méthode préconisée par MANLEY. Les cristaux obtenus (Figure 10) sont très grands et très complexes. Il est également possible d'obtenir quelques monolamelles

FIGURE 10 : Deuxième cristallisation : monocristal complexe.

. Conditions de cristallisation : méthode de MANLEY.

- solvant : nitrométhane-butanol (70%).
- polymère : D.P.60, concentration 0,02%.
- températures : t_C = ambiante.

FIGURE 11 : Deuxième cristallisation : monocristal monolamellair

. Conditions de cristallisation : trempe directe.

- solvant : nitrométhhane-butanol (70%).
- polymère : D.P.60, concentration 0,01%.
- température : t_C = ambiante.

FIGURE 12 : Monocristaux types de la deuxième génération.

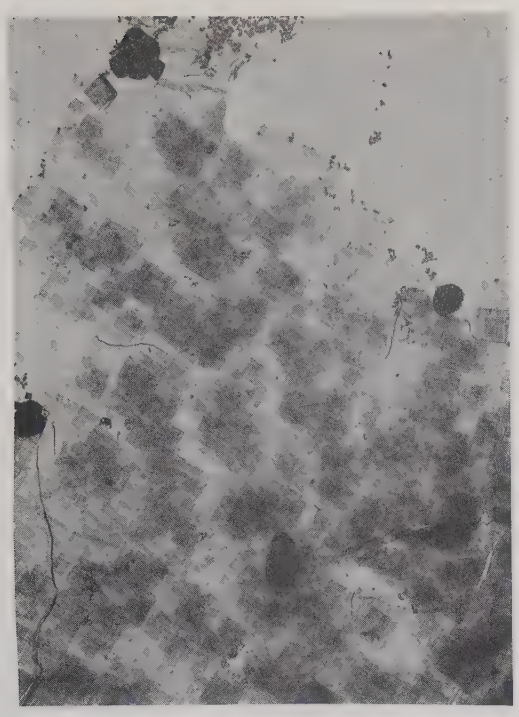
. Conditions de cristallisation : méthode des 2 trempes.

- solvant : nitrométhane-butanol (70%).
- polymère : D.P.60, concentration 0,03%.
- températures : t_N=40°C., t_C= ambiante.

FIGURE 13 : Monocristaux monolamellaires de la 3e génération.

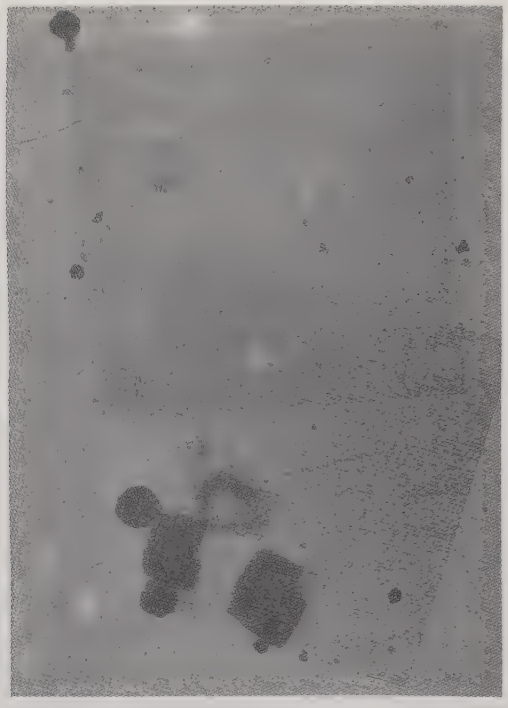
. Conditions de cristallisation : méthode des 2 trempes.

- solvant : nitrométhane-butanol (75%).
- polymère : D.P.25, concentration 0,01%.
- températures : t_N=35°C., t_c= ambiante.



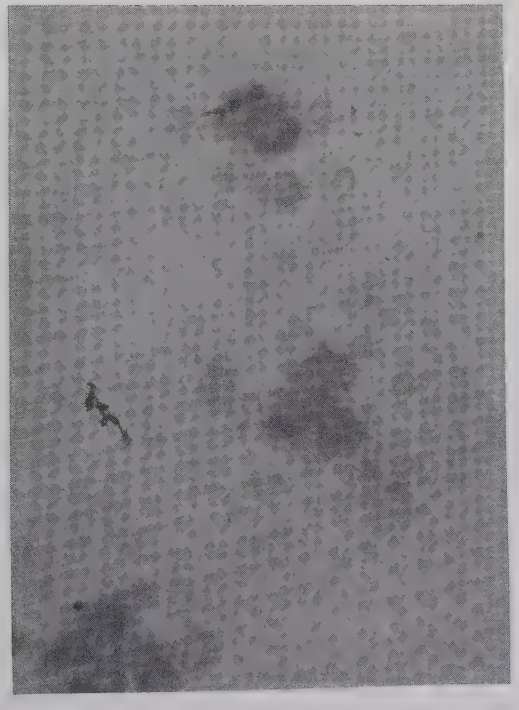
10 μ

Figure 10



5 μ

Figure 11



10 μ

Figure 12

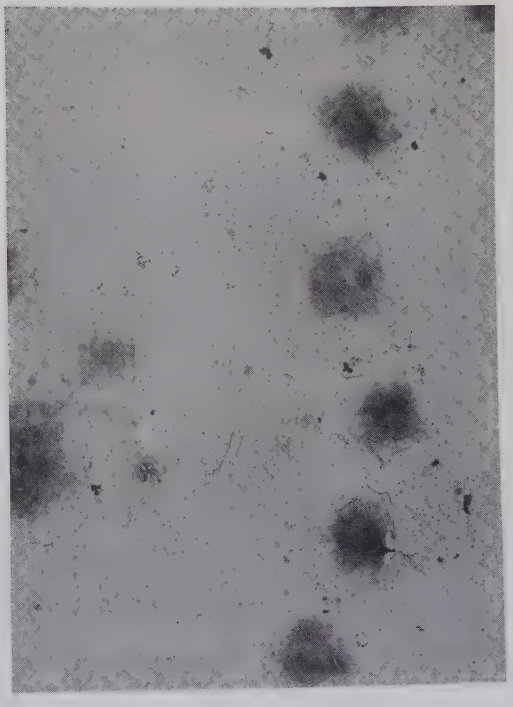


Figure 13

(Figure 11) par simple trempe directe à température ambiante. Ces deux exemples sont des extrêmes : dans l'un , cristallisation à 100 % avec structure très complexe, dans l'autre, structure monolamellaire mais isolée au milieu de précipité informe.

La bonne voie est encore la technique des 2 trempes.

II-B-4.2/ Obtention de monolamelles.

La remarque fondamentale ici,est que l'amincissement du cristal obtenu par la méthode des deux trempes est favorisé par l'accentuation des conditions précipitantes (par amincissement nous entendons réduction du nombre de lamelles empillées et non amincissement de la lamelle de base).Si l'on donne les mêmes valeurs aux paramètres (50°, 70 %) que lors de la première cristallisation, on obtient le même type de cristal avec un rendement très amélioré. En augmentant le caractère précipitant, le cristal obtenu possède un aspect monolamellaire plus marqué. Il est essentiellement composé d'une lamelle de base et d'un germe plus épais.

Il est deux façons d'arriver à ce résultat :

- soit garder t_N = 50°C et forcer sur la concentration en butanol (75 %) ;
- soit maintenir une concentration de butanol constante (70 %) et descendre la température t_N à 40°C (Figure 12).

Dans les deux cas, les cristaux sont très semblables. On obtient donc un amincissement d'ensemble, mais le germe épais subsiste. Si l'on garde plusieurs jours la solution à la température t_N,d'autres germes plus simples se forment et l'on observe à la trempe une proportion notable de monolamelles.

On ne peut pousser au delà des valeurs indiquées ici les paramètres t_N et pourcentage de butanol. En effet, si l'on

accentue ces conditions précipitantes, on obtient finalement un précipité en boules qui n'a plus rien à voir avec les cristaux lamellaires. Nous sommes donc "bloqués" pour ce qui est de cet échantillon de triacétate. Notre démarche a été alors la suivante : refaire sur ces nouveaux cristaux ce qui a été fait sur ceux de la première cristallisation c'est-à-dire les concentrer, récupérer le triacétate qui les constitue et s'en servir comme produit de départ. Le triacétate ainsi recueilli a une viscosité d'environ 0.20 dl/g dans le nitrométhane à 30°C, ce qui pourrait correspondre à un D.P. d'environ 25. On a pu sur cet échantillon accentuer les conditions précipitantes jusqu'à : - t_N = 35°C

- % butanol - 75 %.

On trempe toujours à température ambiante et l'on obtient ainsi environ 20 % de monolamelles (Figure 13). Dans certaines expériences particulièrement réussies, nous avons pu obtenir 50 % de cristaux monolamellaires, mais nous sommes actuellement stoppés dans notre progression, peut-être parce que le fractionnement n'est pas assez rigoureux. Cette question est discutée au § B.IV.4..

II-B-4.3/ D.P. limite.

Comme on peut le constater, les cristaux monolamellaires semblent résulter de fractionnements en cascade. Afin de vérifier une telle hypothèse, l'idéal eût été de préparer un échantillon monolamellaire à 100 % et en quantité suffisante pour permettre des mesures de masse. Pour l'instant nous ne savons pas le faire.

Nous n'avons pu qu'approcher ce problème, en mesurant la viscosité intrinsèque d'une solution de triacétate de cellulose résultant d'une cristallisation aussi monolamellaire que possible. Pour cela, nous avons d'abord préparé par acéto-

lyse (cf. § A.III.3.) un triacétate assez dégradé, de viscosité intrinsèque 0,6 dl/g. Nous l'avons fait cristalliser par la méthode des deux trempes en conciliant deux obligations :

- obtenir des cristaux en quantité assez importante (au moins 100 mg) ;
- que ces cristaux soient minces (aussi peu d'empilements de lamelles que possible).

Nous avons opté pour les conditions suivantes : 70 % et 45°C ce qui permet une cristallisation convenable. Cette cristallisation a été très strictement contrôlée, la figure 12 en est fidèlement représentative.

Les mesures de viscosité (nitrométhane, 30°C) ont donné les résultats suivants :

CTA initial (7g)	: 0,55 dl/g
CTA précipité à t_N	: 0,65 dl/g
CTA cristallisé (700 mg)	: 0,18 dl/g

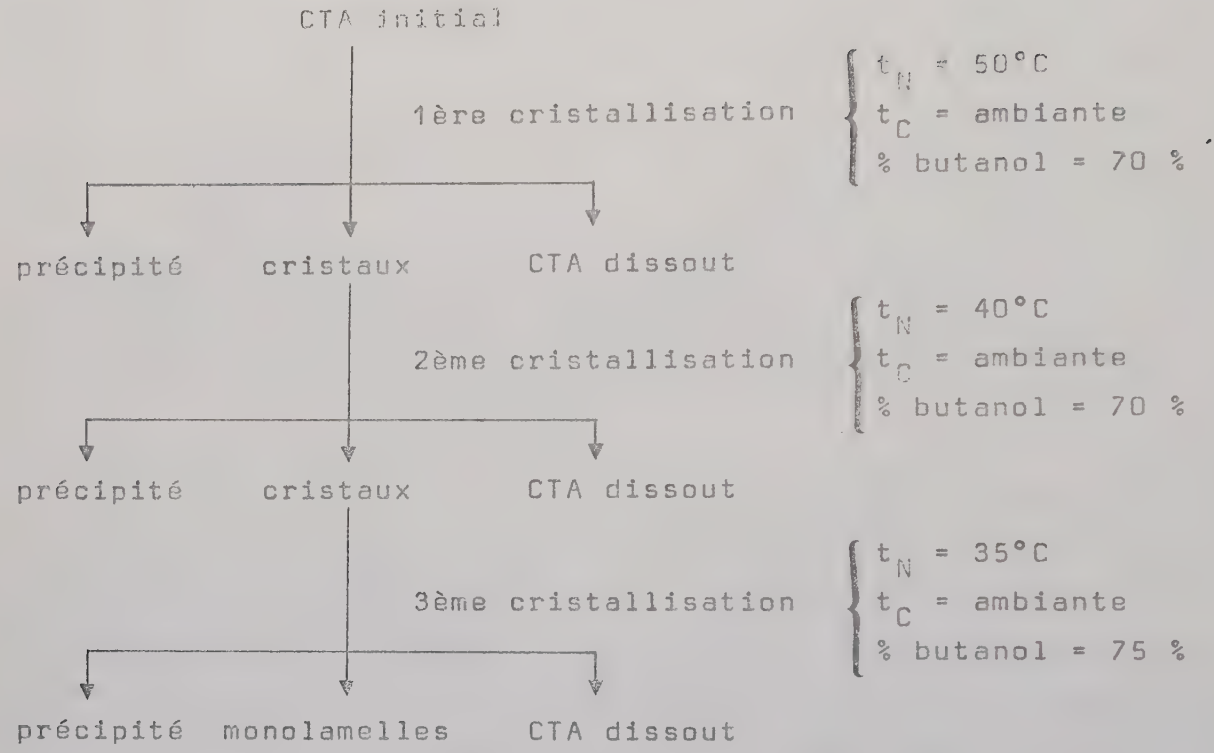
NOTE : ce dernier échantillon donne par cristallisation une bonne part de cristaux monolamellaires.

Si l'on se réfère aux mesures d'osmométrie (§ II.B.3.3.) que nous avons effectuées sur les échantillons de première cristallisation, il semblerait qu'une viscosité de l'ordre de 0,20 corresponde à une masse très faible. Nos échantillons à caractère monolamellaire sont sans doute constitués à partir de D.P. de l'ordre de 20 - 30.

II-B-4.4/ Interprétation ; conclusion.

L'ensemble de cette étude sur l'obtention de cristaux monolamellaires par la méthode des 2 trempes a montré la nécessité d'opérer sur un triacétate de faible D.P.. Les opérations de fractionnements successives peuvent se résumer

sur le schéma ci-dessous :



Si l'on remarque que c'est le germe formé à la température t_N qui détermine la croissance du cristal, le processus d'obtention des monolamelles pourrait s'expliquer ainsi :

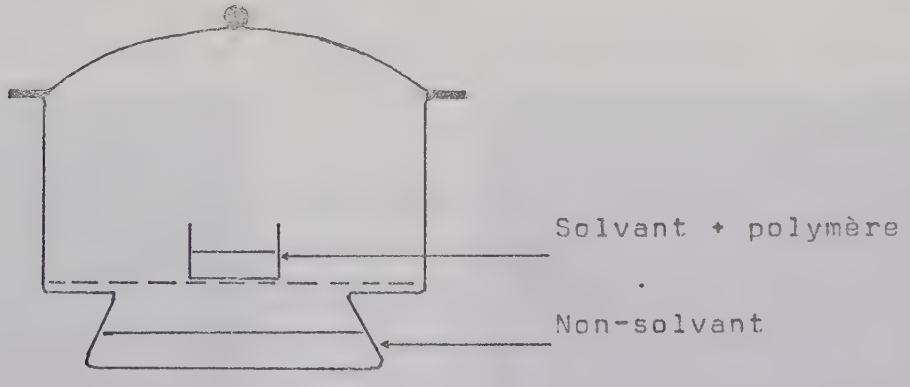
- Les germes simples (—— monolamelles) seraient constitués par des molécules de bas D.P. (de l'ordre de 20 - 30). Ces molécules ne se trouvent dans de bonnes conditions pour se condenser qu'au cours de la 3ème cristallisation.
- Les deux autres cristallisations servent à "raffiner" le produit de départ de façon à opérer ensuite sur un produit assez homogène. Au cours de celles-ci la cristallisation se fait sur des germes complexes car constitués de molécules de D.P. élevé.

Par cette interprétation nous mettons en doute l'aptitude des molécules de D.P. élevé à former des monolamelles par la méthode que nous employons. Ce point est discuté plus loin (cf. § B.VI.).

II-B-5. CRISTALLISATION PAR DIFFUSION DE VAPEUR.

Cette méthode a été développée non pas dans le but d'obtenir des monolamelles, mais plutôt pour tester de façon simple d'autres systèmes solvant/non-solvant pour la cristallisation du triacétate de cellulose.

II-B-5.1/ Principe.



Le principe est illustré par le schéma ci-dessus. Mis en présence dans un dessicateur, une solution de CTA et un non-solvant diffusent lentement l'un dans l'autre. La cristallisation se manifeste par un trouble léger de la solution, au bout d'une période qui est fonction du type de non-solvant et de la température ambiante. Cela va de une semaine à un mois.

FIGURE 14 : Film de monocristaux de triacétate de cellulose.

. Conditions de cristallisation : méthode à diffusion de vapeur.

- solvant : nitrométhane.
- non-solvant : butanol.
- polymère : D.P.120, concentration initiale 0,03%.
- temps de cristallisation : 60 jours.

. Réplique de carbone.

FIGURE 15 : Monocristaux obtenus par la méthode à diffusion de vapeur.

. Conditions de cristallisation :

- solvant : nitrométhane.
- non-solvant : butanol.
- polymère : D.P.60, concentration initiale 0,03%.
- temps de cristallisation : 8 jours.

FIGURE 16 : Croissance de type"MANLEY"à partir de germes préparés par la méthode à diffusion de vapeur.

. Conditions de cristallisation :

- croissance des germes : Cf. figure 15.
- croissance ultérieure : la suspension de germes est versée dans un mélange nitrométhane-butanol 70%.

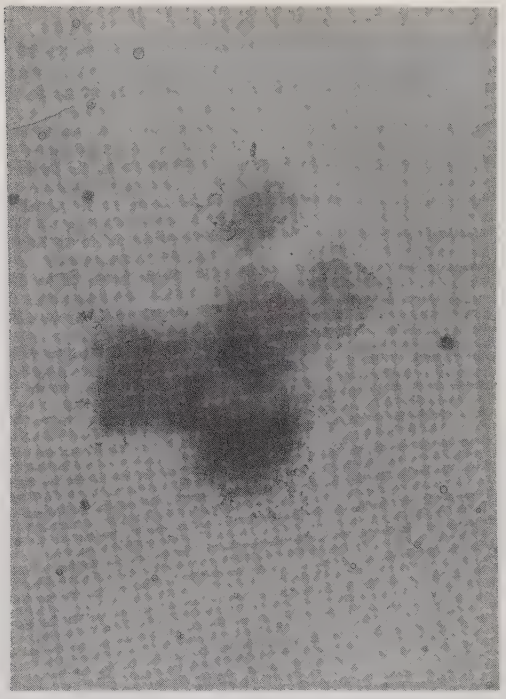
FIGURE 17 : Monocristaux altérés au séchage.

. Conditions de cristallisation :

- solvant : nitrométhane.
- non-solvant : méthanol.
- polymère : D.P.60, concentration initiale 0,03%.
- temps de cristallisation : 8jours.

5 μ

Figure 14



5 μ

Figure 15

10 μ

Figure 16

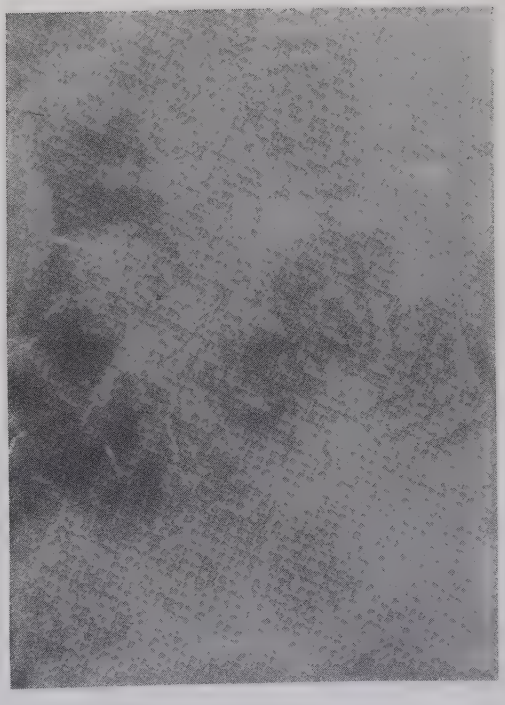


Figure 17

Cette méthode particulièrement simple présente l'avantage de permettre l'essai simultané d'un grand nombre de systèmes, la seule limitation étant le nombre de dessicateurs que l'on possède. La solution choisit elle-même la quantité de précipitant dont elle a besoin.

II-B-5.2/ Résultats.

- Système nitrométhane / butanol.

Avec le triacétate directement dérivé de l'acétate de cellulose commercial ($\overline{M}$ ≃ 35.000), nous avons obtenu des films constitués de lamelles encastrées les unes dans les autres (Figure 14). Avec un triacétate de plus bas D.P. (fraction de première cristallisation), la cristallisation donne des échantillons très semblables à ceux obtenus par d'autres méthodes (Figure 15). Toutefois, ces cristaux sont moins développés. Il reste encore en solution une grande partie du triacétate. Si l'on précipite cette solution en partie cristallisée dans un mélange butanol / nitrométhane (30 %), la cristallisation se développe (Figure 16) de façon analogue à ce qu'on observe lorsque l'on utilise la technique de MANLEY. L'aspect extérieur de la suspension en est d'ailleurs caractéristique.

- Autres systèmes.

Il est possible d'obtenir des cristaux en tous points identiques avec tous les systèmes nitrométhane / alcool jusqu'au butanol. Toutefois, l'observation est rendue difficile dans le cas des alcools les plus légers du fait de leur grande volatilité. En effet, lors du séchage de l'échantillon destiné

à être observé au microscope électronique, le non-solvant s'évapore le premier et les cristaux formés ont alors tendance à repasser en solution. La Figure 17 montre des cristaux ainsi altérés, qui ont été obtenus en utilisant du méthanol. Dans le cas de l'éthanol, les cristaux sont encore plus abîmés au séchage. Lorsque le précipitant est le méthanol, on peut éviter de tels inconvénients en rajoutant, juste avant le séchage, du butanol à la suspension cristalline. Les cristaux sont ainsi constamment en milieu précipitant.
Le toluène présente les mêmes qualités que le butanol, on obtient avec ce précipitant d'aussi bons résultats,sans aucun problème.

II-B-6. CONCLUSION.

Nous avons pu constater combien était difficile la préparation d'un échantillon uniquement cristallisé sous forme de monolamelles. Ce but n'a pu être approché, avec les moyens dont nous disposions, que par utilisation de très faibles D.P. correspondant à l'épaisseur d'une lamelle. Il semble qu'un fractionnement plus fin devrait permettre d'atteindre notre objectif.

Une autre solution consisterait à nourrir de "bons germes" avec du polymère "neuf", en réalisant en quelque sorte un ensemencement. Pour l'instant, nos tentatives en ce sens ont échoué. En tout cas nous ne pourrons fabriquer ainsi que des monolamelles où les chaînes ne sont pas repliées, puisque de longueur correspondant à l'épaisseur des cristaux.

Bien que, par la force des choses, nous nous soyons orientés vers la fabrication de ce type de cristaux particuliers, il doit être possible de faire croître des monolamelles à partir de chaines plus longues. En effet, MANLEY (15) et surtout

PATEL (17) qui,lui,a effectivement obtenu des monolamelles, sont en faveur d'une cristallisation avec repliement des chaînes moléculaires pour le triacétate de cellulose. Cependant, aucun argument décisif n'a été encore apporté dans ce domaine.

La nécessité d'opérer nos cristallisations en présence d'un non-solvant fait jouer un trop grand rôle à l'état polydispersé du polymère. Cela a été un frein constant à nos études.

II-C- CRISTALLISATION D'AUTRES SYSTEMES.

II-C-1. SOLUBILITE DES ACETATES DE CELLULOSE DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES.

Rechercher d'autres systèmes de cristallisation, cela veut dire,d'abord, rechercher d'autres solvants du triacétate de cellulose. Il est bien connu que la solubilité des acétates de cellulose dans un solvant donné varie avec leur degré de substitution. Mais les tables de solubilité que l'on possède ne sont pas toujours très précises à ce sujet. Ainsi, MEYERSEN (78) place la frontière entre les acétates et le triacétate à un D.S. de 2.3 ce qui lui fait donner comme solvant du triacétate le tetrahydrofurane qui n'est un solvant que dans une gamme étroite de D.S. de 2.2 à 2.7 (41). ROUSE (79) fait une distinction plus nette et introduit également dans son étude le facteur D.P. et le facteur concentration.

Ces données nous ont servi de base de travail. Nous avons vérifié les solubilités indiquées par ces auteurs, à l'aide de nos propres échantillons et nous avons aussi essayé d'autres solvants organiques. Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le Tableau III.

II-C-2. CRISTALLISATIONS.

II-C-2.1/ But et méthodes.

Les objectifs recherchés étaient volontairement limités. Nous avions préparé une fraction de triacétate de cellulose capable de cristalliser très facilement sous forme lamellaire dans un mélange nitrométhane - butanol (cf. § B.4.1.).

TABLEAU III : Solubilité de 3 acétates de cellulose dans divers solvants organiques.

SOLVANTS	Echantillons d'Acétate de Cellulose		
	D.S. = 3.0		D.S. = 2.5
	D.P.=120	D.P.=70	D.P.=120
Acétone	P.S.	S.	S
Alcools	I	I	I
Acétonitrile	I	I	
Acétate de butyle 1	I	I	I
Chlorure de méthylène	S	S	I
Chlorure de méthylène / méthanol (80/20)	S	S	S
Chloroforme / méthanol (80/20)	S	S	S
Tétrachlorure de carbone	I	I	I
Dichloroéthane (sym.)	S	S	I
Dichloroéthane / méthanol (80/20)	S	S	S
Tétrachloroéthane	S	S	S
Dioxanne	S	S	S
Formamide	I	I	I
Formaldoxime	I	I	
Pyridine	I	I	S
Nitro-méthane	S	S	S
Nitro-éthane	P.S.	S	S
Nitropropane (1 et 2)	I	I	I
Nitrocyclohexane	I	I	
Chloropicrine	I	I	
Morpholine	S	S	S
N-Me,2-pyrolidone	S	S	S
Toluène	I	I	I
Tétrahydrofurane	I	I	S
Cyclohexanone	P.S.	P.S.	S

S = soluble
I = insoluble
P.S. = partiellement soluble
___ = indique que la solubilité est obtenue après traitement particulier (en général chauffage).

FIGURE 18 : Système triacétate de cellulose-nitroéthane : précipité compact.

. Conditions expérimentales : méthode à diffusion de vapeur.

- solvant : nitroéthane.
- non-solvant : méthanol.
- polymère : D.P.60, concentration initiale 0,05%.
- temps de cristallisation : 7 jours.

FIGURE 19 : Système triacétate de cellulose-nitroéthane :

. Conditions expérimentales : Cf. figure 18.

- on ajoute du butanol au séchage.

FIGURE 20 : Système triacétate de cellulose-nitroéthane : précipité cristallin.

. Conditions expérimentales : méthode MANLEY.

- solvant : nitroéthane.
- non-solvant : butanol.
- polymère : D.P.60, concentration 0,05%.
- températures : t_c = ambiante.

FIGURE 21 : Système triacétate de cellulose-nitroéthane : détail du précipité cristallin.

. Conditions expérimentales : Cf. figure 20.

. Ombrage de carbone-platine sous un angle de 30°.

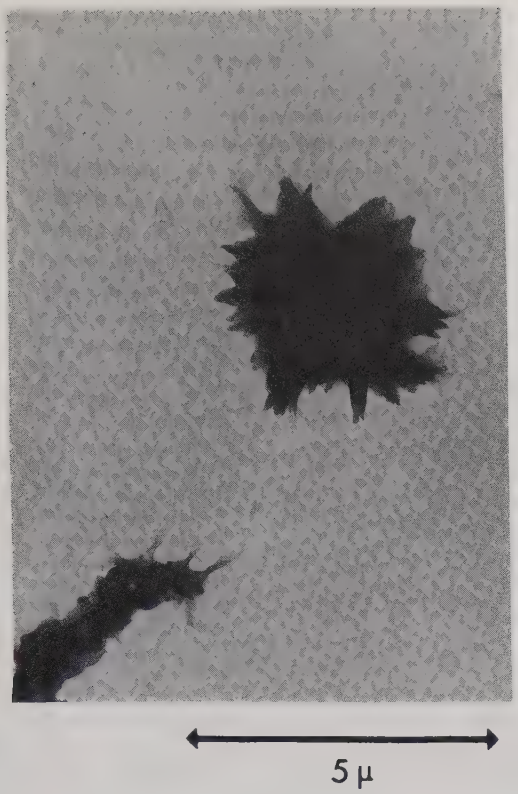


Figure 18

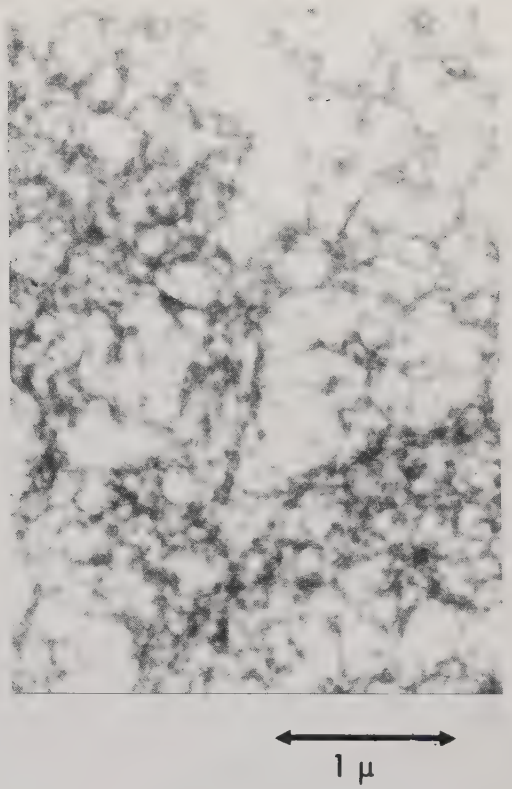


Figure 19

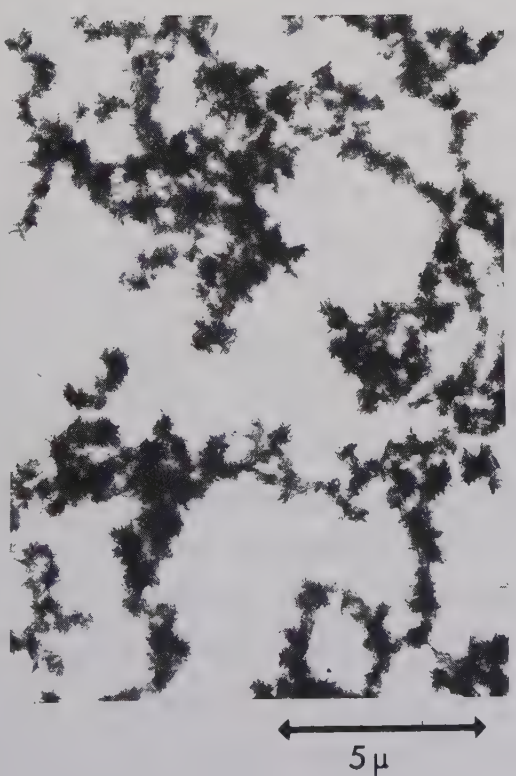


Figure 20

Figure 21

Nous avons voulu étudier si ce même produit pouvait cristalliser sous d'autres formes lamellaires dans différents solvants, en employant les mêmes méthodes.

La technique de base utilisée ici et la technique à diffusion de vapeur, déjà décrite par ailleurs (cf. § B.5.1.) ; toutefois, certaines structures que nous présenterons ont pu être obtenues différemment; dans ces cas là, le mode opératoire sera précisé.

Nous n'avons pas observé de structure lamellaire sûre , cependant, les produits de précipitation dont nous montrons les différents aspects présentent une certaine cristallinité, attestée par les clichés de diffraction aux rayons-X (cf. Chapitre III).

II-C-2.2/ Système nitroéthane - alcool.

Très proche parent, par la structure chimique, du nitrométhane, le nitroéthane possède des propriétés physiques analogues, sa température d'ébullition étant toutefois plus élevée. Il était donc très intéressant de tenter sur le nitroéthane les expériences de cristallisation réussies avec le système triacétate de cellulose - nitrométhane.

Par la méthode à diffusion de vapeur, on observe un précipité épais et complexe (Figure 18). Le non-solvant utilisé étant le méthanol, il est possible que cette structure soit modifiée lors du séchage de l'échantillon. Si l'on ajoute juste avant cette opération, du butanol à la suspension, il se forme une autre structure bien différente car très étirée (Figure 19). Nous avons cherché une structure qui ne soit pas affectée par le séchage.

Ce but a été atteint en réalisant une cristallisation du type "MANLEY" à partir d'une solution à 70 % de butanol.

Lors de la trempe, tout le polymère précipite sous forme de petites boules hérissées de pointes (Figure 20). L'ombrage des échantillons (cf. Partie Expérimentale), ne permet pas ici de découvrir la forme exacte de ce précipité (Figure 21). On ne peut dire si les "pointes" sont effectivement de forme géométrique, encore moins s'il s'agit de lamelles. Il est possible que les véritables formes soient masquées, à cause de leur finesse, par la granulation de l'ombrage.

Nous avons essayé de préparer des "grains" de précipité plus développés en appliquant la méthode des "deux trempes". Malgré de multiples variations dans le choix des températures, nous avons toujours obtenu le même résultat.

II-C-2.3/ Système cyclohexanone - alcool.

Le cyclohexanone est un mauvais solvant du triacétate de cellulose ; même à chaud, une partie seulement du polymère passe en solution et la précipitation de celui-ci ne nécessite qu'un faible apport de non-solvant. Ce solvant présente un caractère visqueux assez marqué qui nous a beaucoup géné dans nos observations : lors du séchage de l'échantillon, le non-solvant s'évapore le premier, et le cyclohexanone, au lieu de s'étaler sur toute la surface de l'échantillon, se concentre en quelques gouttelettes où tout le polymère précipité se trouve amassé et plus ou moins fondu.

On remarque alors des structures étirées comparables à celle montrée par la Figure 19,ou d'autres encore plus amorphes,sans formes définies,qui ne reflètent sûrement pas l'état réel du précipité dans son milieu de croissance.

L'intérêt que nous avons porté à ce solvant si difficile à utiliser, vient de l'observation de deux formes

cristallisées qui diffractent les électrons, sans précautions expérimentales particulières. La première est une structure allongée en aiguilles apparemment constituées d'empilements (Figure 22).Au microscope optique sous lumière polarisée, ces aiguilles apparaissent biréfringentes. La deuxième est une structure "en fleur", plus mince (Figure 23). Ces deux formes, bien que ne constituant qu'une faible part de l'échantillon, sont régulièrement observées.

Afin de réduire au minimum les difficultés rencontrées lors du séchage des échantillons, nous avons procédé comme suit : une fois la précipitation obtenue (par la méthode à diffusion de vapeur), on réalise plusieurs cycles "dispersion du précipité dans le méthanol - centrifugation". Le taux de cyclohexanone dans l'échantillon final est ainsi beaucoup plus faible.

Dans ces conditions, nous avons pu déceler des formes lamellaires carrées (Figure 24). Ces formes sont toutefois peu nettes et peu nombreuses. Il convient de rester très prudent à ce sujet, l'expérience n'ayant pas été reproduite. Ceci demande une étude plus approfondie avec mise au point préalable d'une méthode appropriée de préparation des échantillons.

II-C-2.4/ Autres solvants.

Les cristallisations opérées à partir d'autres solvants n'ont pas fourni de structures très élaborées.

On obtient un échantillon de triacétate de cellulose cristallin à partir d'une solution de ce polymère dans le N-Me, 2 pyrolidone (méthode MANLEY, 70 % de butanol). Ce solvant s'apparente au cyclohexanone par sa viscosité. Le

FIGURE 22 : Aiguille cristalline de triacétate de cellulose.

. Conditions expérimentales : méthode à diffusion de vapeur.
  - solvant : cyclohexanone.
  - non-solvant : n-butanol.
  - polymère : D.P. 120 ; concentration initiale 0,01%.
  - temps de cristallisation : environ 15 jours.

. Réplique de carbone.

FIGURE 23 : Croissance sphérulitique du triacétate de cellulose.

. Conditions expérimentales :
  - solvant : cyclohexanone.
  - non-solvant : méthanol.
  - polymère : D.P. 60, concentration initiale 0,01%.
  - temps de cristallisation : 10 jours.
  - le précipité est abondamment lavé au méthanol.

FIGURE 24 : Structure lamellaire observée dans le système triacététe de cellulose-cyclohexanone.

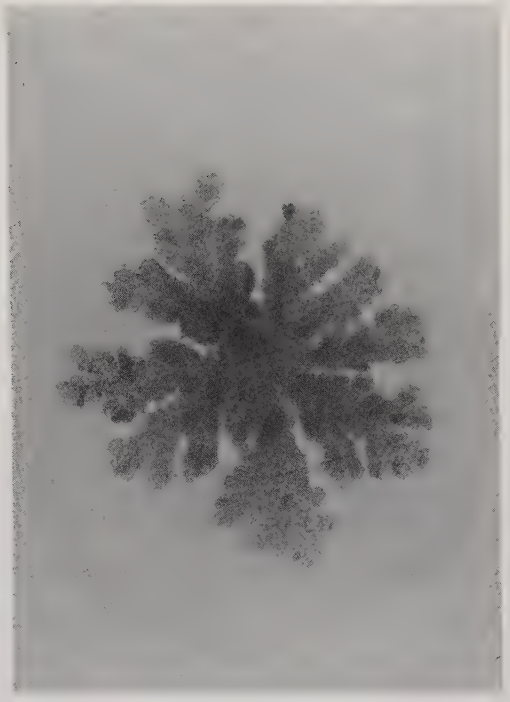
. Conditions expérimentales : cf. Figure 23.

FIGURE 25 : Structures résultant de la transformation de formes lamellaires.

. Conditions expérimentales :
  - cristallisation initiale par la méthode des 2 trempes (D.P. 60, nitrométhane-butanol (70%)).
  - apport de solvant, chloroforme ou pyridine, (environ 10 % à 20 %).

5 μ

Figure 22

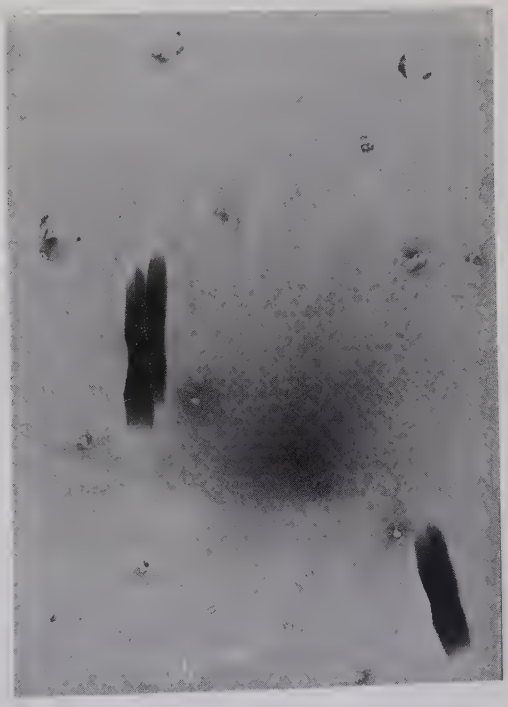


1 μ

Figure 23

2 μ

Figure 24



5 μ

Figure 25

précipité cristallin semble être un amas de grosses boules irrégulières elles-mêmes constituées de structures plus fines. Ces formes sont trop épaisses pour être étudiées en microscopie électronique à transmission.

En employant la même technique, à partir de solutions dans le dioxanne, on récupère un précipité légèrement cristallin. L'emploi de bons solvants (solvants chlorés, morpholine) n'a pas fourni d'échantillon cristallin.

II-C-2.5/ Transformation de la structure lamellaire, par apport d'un deuxième solvant.

Dans le cadre d'une ébauche d'étude de la stabilité des cristaux lamellaires (formés dans un milieu nitrométhane - butanol) dans d'autres solvants organiques, nous avons constaté des transformations de structure. On procède par addition d'une quantité déterminée de solvant à une suspension de cristaux dans leur milieu de croissance. Comme attendu, si l'on ajoute un bon solvant du triacétate, les cristaux sont dissous. Ce qui est plus surprenant, c'est qu'on obtienne le même résultat avec la pyridine. Il se forme alors dans ce milieu complexe nitrométhane - butanol - pyridine, des "pelotes chevelues" et des aiguilles (Figure 25), en faible proportion comparée au précipité amorphe résultant de la dissolution des cristaux. En ce qui concerne les aiguilles, il pourrait s'agir en fait de cristaux "rescapés" enroulés sur eux-mêmes, comme cela a été constaté avec certains nylons (80, 81). En tout cas, ces aiguilles diffèrent de celles observées dans le cyclohexanone puisqu'elles ne diffractent pas dans des conditions ordinaires. Les mêmes structures sont observées avec un bon solvant (chloroforme) ajouté en quantité assez faible.

-o-O-o-

C H A P I T R E III

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

ETUDE MORPHOLOGIQUE

III-A- SYSTEME TRIACETATE DE CELLULOSE - NITROMETHANE.

III-A-1. DESCRIPTION GENERALE ; HABITUDES DE CROISSANCE.

III-A-1.1/ Croissance ordinaire.

Le triacétate de cellulose, on a pu le constater au cours du Chapitre précédent, cristallise sous forme de monocristaux carrés d'une dizaine de microns de côté. Ces dimensions sont fonction de la proportion de germes présents dans la solution à la température t_N par rapport à la concentration de triacétate. Ceci permet dans le cas d'une suspension homogène de cristaux de déduire des dimensions finales de ceux-ci, le nombre de germes initiaux, comme montré par BLUNDELL et KELLER (72). La méthode choisie pour préparer des monolamelles nous a imposé une température basse (t_N = 35°C). A cette température, le nombre de germes est très grand, mais la quantité de triacétate reste invariable. C'est ce qui explique la taille relativement modeste de ces cristaux.

Bien que la forme carrée soit prépondérante, nous avons également observé des cristaux rectangulaires (Figure 26) déjà signalés par PATEL et PATEL (17). Dans certains cas, ils résultent de la croissance après recuit d'une lanière détachée sur un cristal carré (cf. §III.A.2.2 ; Figure 34).

III-A-1.2/ Macles.

Un macle provient d'une cristallisation à partir de germes jumeaux définissant chacun leurs propres directions de croissance. Cette forme anormale de cristallisation a été étudiée sur le polyéthylène et le poly (oxyde d'éthylène) (73 , 82).

Nous n'avons pas vérifié si de telles croissances se produisent avec notre polymère, cela nécessiterait des expériences de diffraction électronique assez délicates. En fait, au cours de notre travail, nous n'avons rencontré que peu de formes extraordinaires pouvant résulter d'un maclage. Cela est peut être le cas des cristaux en étoile (Figure 27) fort semblables à un macle observé par RENEKER et GEIL (83) sur le polyéthylène.

III-A-1.3/ Epaisseur des lamelles.

La variation de l'épaisseur du cristal avec la température de trempe est un phénomène en général constaté chez les monocristaux de polymère (4). Nous n'avons pas fait d'étude systématique en ce sens. La seule mesure effectuée par nous (cf. Partie Expérimentale) par la technique de l'ombre portée nous a donné une épaisseur moyenne de 75 Å. Jusqu'à présent, aucune publication n'est précise sur ce sujet pour le triacétate de cellulose et il semble bien (84) que l'épaisseur soit stable dans ce cas.

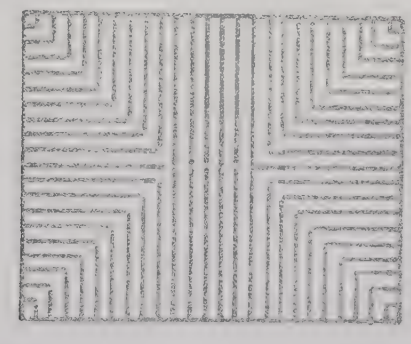
III-A-1.4/ Sectorisation et striation.

Il existe une sectorisation marquée sur ces cristaux qui les divise en quatre cadrans selon les diagonales. Dans le cas du polyéthylène, toujours cité comme polymère modèle, la même sectorisation existe (85) liée aux deux différentes directions de croissance du cristal et accompagnée de plissements (86, 87). Dans notre cas, pas de tels plissements mais des striations trés marquées, perpendiculaires aux bords du cristal (Figure 28). Ce type de relief a été déjà rencontré chez d'autres polymères (12, 88, 89), sans jusqu'à présent

avoir été expliqué de façon satisfaisante.

Pour notre part, nous n'avons pas tenté pour l'instant d'en donner une interprétation. Nous avons simplement effectué les observations suivantes :

- Pour certains cristaux rectangulaires (Figure 26), la sectorisation n'est pas marquée par les diagonales ; le schéma suivant montre de façon plus nette ce que l'on observe sur les clichés :



- Ce phénomène ne semble pas lié au repliement des chaînes puisqu'il n'y en a vraisemblablement pas. Cela a déjà été remarqué par MANLEY (15).
- Les cristaux issus d'un traitement de recuit ne présentent plus ces striations (Figure 34).
- Bien que l'ombrage accentue ce relief, il est visible sur les cristaux non ombrés. L'ombrage ne peut donc en être la cause comme l'a supposé GEIL (89).
- Les stries semblent être des zones particulièrement sensibles C'est ainsi qu'elles sont plus marquées lorsque le cristal a tendance à repasser en solution (par exemple, au séchage avec un précipitant plus volatile que le nitrométhane : Figure 17).

Il faut donc admettre qu'il existe une disposition particulière des extrémités de chaines en surface. L'obtention

FIGURE 26 : Echantillon montrant un monocristal rectangulaire de triacétate de cellulose.

. Conditions de cristallisation : méthode des 2 trempes.
  - solvant : nitrométhane-butanol (75%).
  - polymère : D.P.25, concentration 0,01%.
  - températures : t_N=35°C., t_C=ambiante.
. Ombrage de carbone-platine sous un angle de 30°.

FIGURE 27 : Croissance accidentelle pouvant résulter d'un maclage multiple.

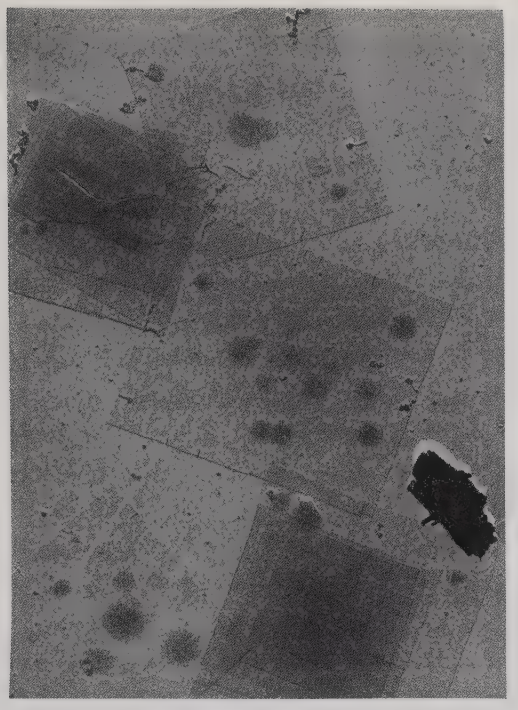
. Conditions de cristallisation :
  - solvant : nitrométhane-butanol (64%).
  - polymère : D.P.120 non fractionné, concentration 0,01%.
  - températures : cycles 45°-63°-53°C.

FIGURE 28 : Striation et sectorisation des monocristaux de triacétate de cellulose : surcroissances du type "verrue".

. Conditions de cristallisation : Cf. figure 26.
. Ombrage de carbone-platine sous un angle de 30°.

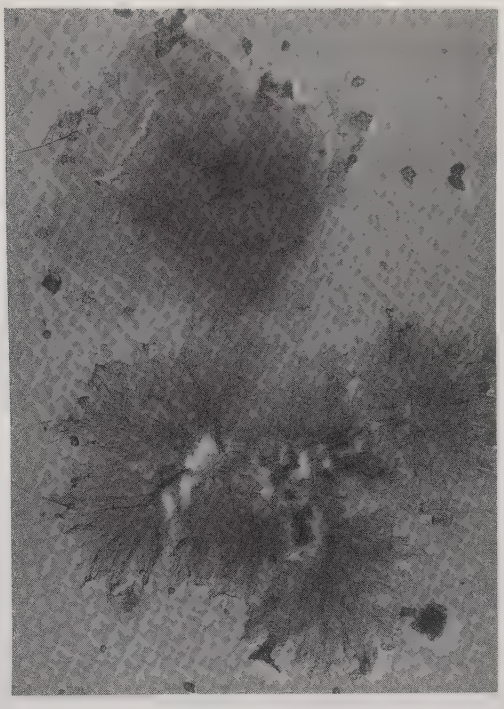
FIGURE 29 : Echantillon type de monocristaux de triacétate de cellulose à tendance monolamellaire.

. Conditions de cristallisation : Cf. figure 26.
. Ombrage de carbone-platine sous un angle de 30°.



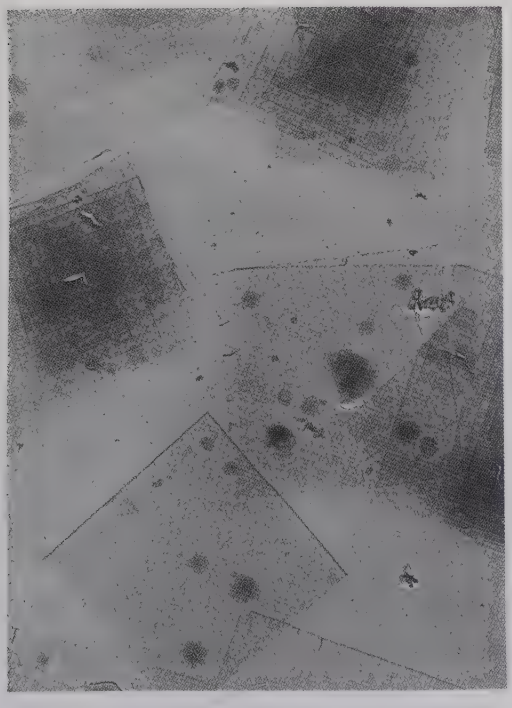
2 μ

Figure 26



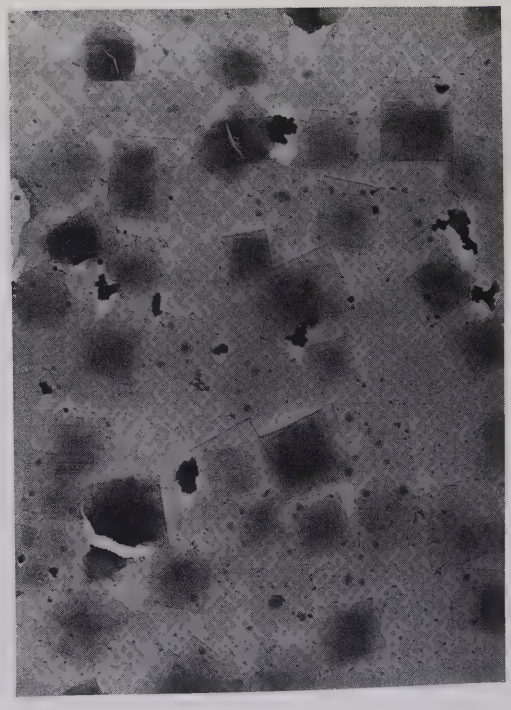
5 μ

Figure 27



2 μ

Figure 28



6μ

Figure 29

de diagrammes de moiré (double diffraction),technique qui s'est beaucoup développée récemment pour l'étude de la surface des monocristaux de polymère (90, 93),permettrait peut être d'avancer dans ce domaine.

III-A-1.5/ Croissance en épaisseur.

L'épaississement du monocristal se fait le plus souvent par croissance en hélice à partir d'une dislocation "vis". Ceci est très général pour les monocristaux de polymère (4).

La Figure 29 montre de nombreux cristaux exhibant de tels phénomènes dans leur forme la plus simple. La croissance peut être plus complexe par exemple à partir de deux dislocations centrées au même point mais décalées (Figure 30).

III-A-1.6/ Autres détails morphologiques.

- Plis : MANLEY (15) souligne que les plis sont localisés sur le bord du cristal par opposition au cas du polyéthylène où ils sont plutôt à l'intérieur du cristal. Nous avons fait la même observation (Figure 30 par exemple).

- Cristaux siamois : Sans qu'il s'agisse de macles, certains cristaux se "collent" en fin de croissance (Figure 31)

- Excroissances : Selon les expériences nous avons pu observer diverses excroissances pour lesquelles nous n'avons pas d'explications particulières. Les Figures 28, 29 et 30 montrent des cristaux à "verrues". Sur la Figure 32, les surcroissances ressemblent davantage à des amorces de lamelles.

FIGURE 30 : Croissance en spirales alternées à partir de 2 dislocations concentriques.

. Conditions de cristallisation : méthode des 2 trempes.
  - solvant : nitrométhane-butanol (75%).
  - polymère : D.P.25, concentration 0,01%.
  - températures : t_N=35°C., t_c= ambiante.

. Ombrage de carbone-platine sous un angle de 30°.

FIGURE 31 : Monocristaux de triacétate de cellulose siamois.

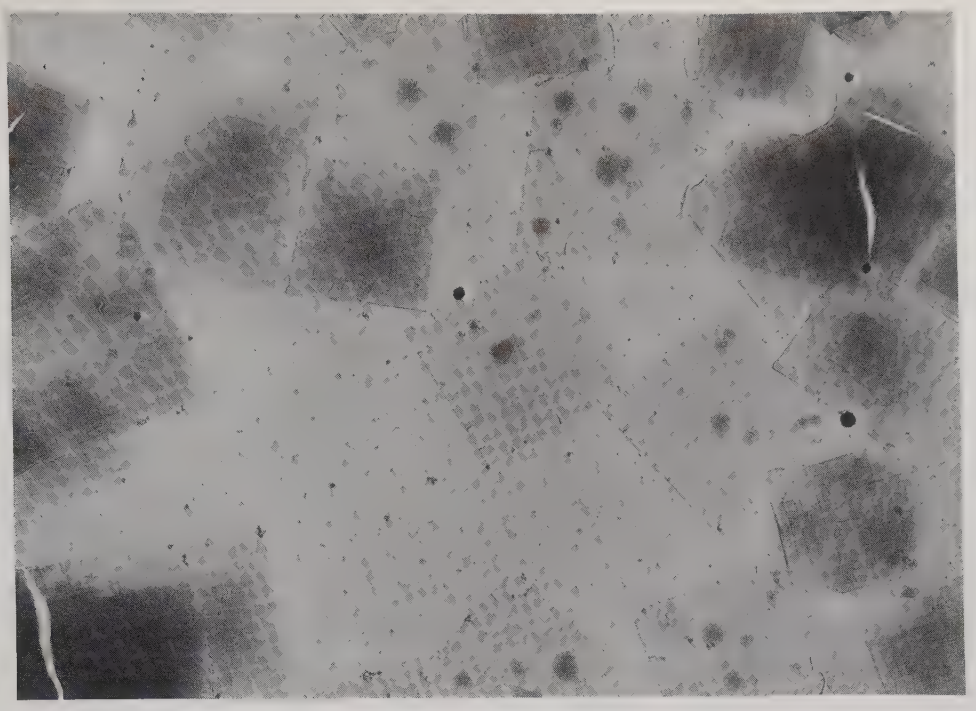
. Conditions de critallisation : Cf. figure 30.

. Ombrage de carbone-platine sous un angle de 30°.

FIGURE 32 : Monocristaux de triacétate de cellulose présentant des surcroissances lamellaires.

. Conditions de cristallisation : Cf. figure 30.

. Ombrage de carbone-platine sous un angle de 30°.

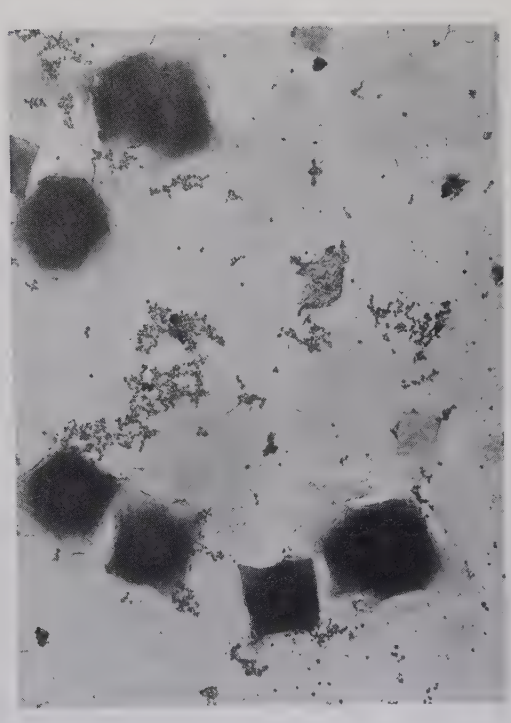


5 μ

Figure 30

5 μ

Figure 31



5 μ

Figure 32

III-A-1.7/ Facteurs influençant les habitudes de croissance.

Les auteurs distinguent en général trois facteurs jouant un rôle important dans la croissance des monocristaux de polymère. Ce sont la température, la concentration, le poids moléculaire. Pour nous, il en est un quatrième, c'est le pourcentage de non-solvant, pour lequel il n'existe aucune étude sérieuse à ce jour. Nous n'en avons pas fait non plus ; nous nous contenterons,ici, de citer quelques faits expérimentaux.

a/ Poids moléculaire et concentration.

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le mentionner, nous n'avons constaté que peu d'effets dus à la concentration, en-dessous de 0,06 % (0,06 g pour 100 cm3). Nous n'avons jamais travaillé au-dessus de cette valeur. Nous avons souligné, en temps voulu, combien l'accroissement du poids moléculaire et surtout de la polydispersité, rendaient difficile, voire impossible, avec la méthode employée, l'obtention de monocristaux monolamellaires.

b/ Température (recuit).

Rappelons (cf. § III.A.1.3) que l'épaisseur n'est vraisemblablement pas fonction de la température. Et il est de fait que nous n'avons jamais remarqué de "marche" sur les lamelles due à une variation de la période de repliement avec la température comme c'est le cas pour le polyéthylène (94). Ceci n'a rien d'étonnant si l'on admet l'absence des dits repliements dans nos cristaux.

Par contre, il est un phénomène que l'on observe très facilement, c'est celui de la dissolution partielle des

FIGURE 33 : Squelette de monocristal multilamellaire après traitement de recuit.

. Conditions expérimetales :

- cristallisation initiale : méthode des 2 trempes
  nitrométhane-butanol (70%)
  D.P.60, concentration 0,03%
  t_N=50°C., t_C= ambiante
- recuit : 2 heures à 50°C.

FIGURE 34 : Critallisation du triacétate de cellulose par auto-en emencement.

. Conditions expérimentales :

- cristallisation initiale : Cf. figure 33.
- recuit : 2 heures à 50°C.
- trempe : ambiante.

FIGURE 35 : Modification de la morphologie par apport de solvant.

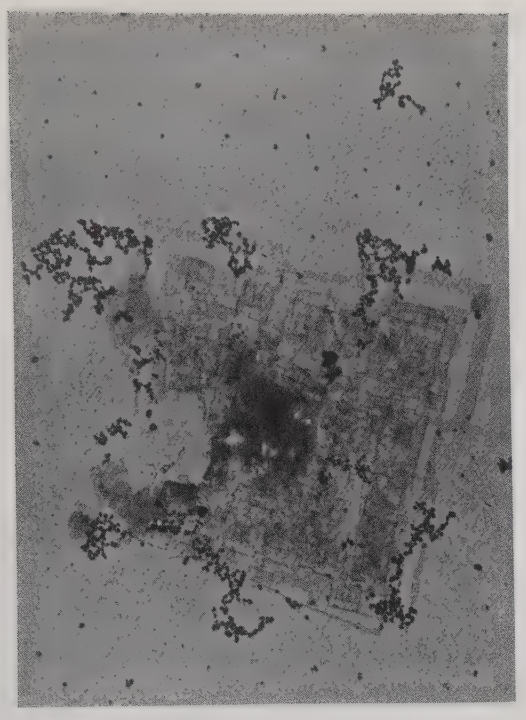
. Conditions expérimentales :

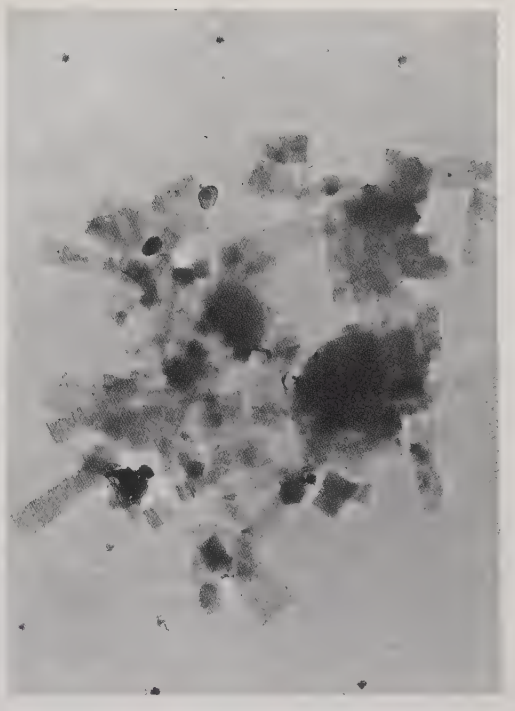
- cristallisation initiale : Cf. figure 33.
- concentration en solvant : portée de 30% à 50%.

FIGURE 36 : Désagrégation totale des lamelles résultant d'un apport de solvant.

. Conditions expérimentales :

- cristallisation initiale : Cf. figure 33.
- concentration en solvant : poussée jusqu'à 55%.

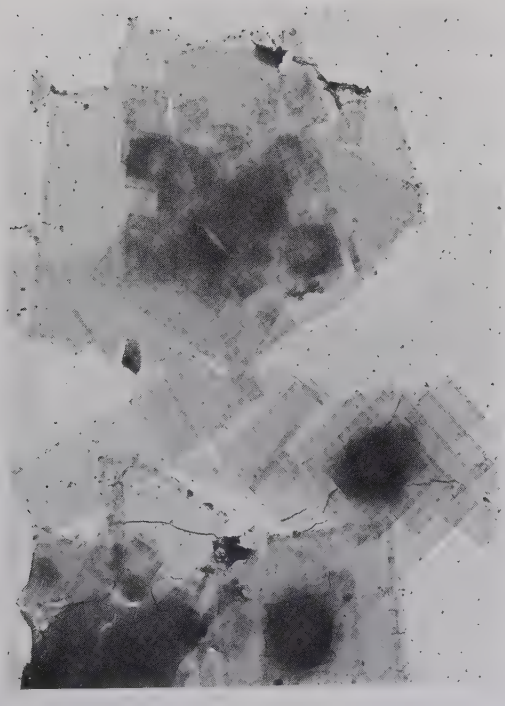


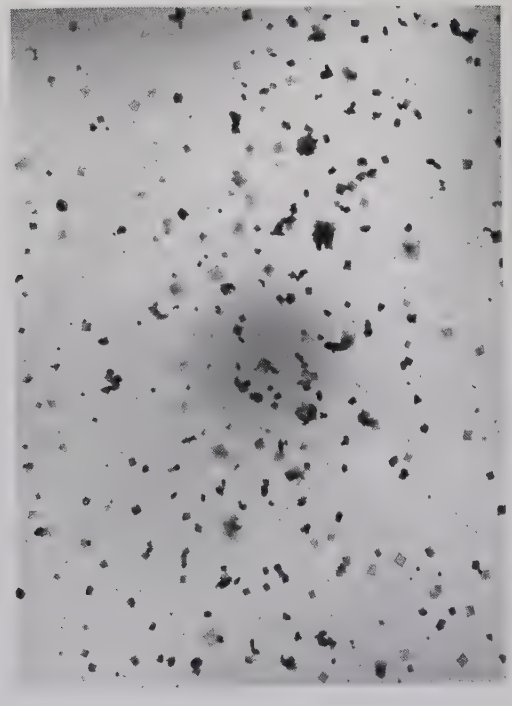


10 μ

Figure 33

Figure 34





10 μ

Figure 35

Figure 36

cristaux pour un recuit à une température légèrement inférieure à t_N. De même que cela a été constaté pour le polyéthylène, c'est d'abord l'intérieur du cristal qui se désintègre (Figure 33) pour donner un "squelette" de cristal. Pour un recuit plus poussé, il ne reste que de fines lanières.

Lorsque l'on retrempe les cristaux ainsi déchiquetés une nouvelle croissance se produit sur ces morceaux (Figure 34) : c'est un auto-ensemencement. Cette technique n'est pas encore assez parfaite pour être utilisée ; la cristallisation n'est pas "propre".

c/ Rapport solvant / non-solvant.

Nous avons déjà constaté au Chapitre II que les conditions les plus précipitantes favorisaient la croissance de cristaux monolamellaires. Nous voulons envisager ici le comportement du cristal lorsque l'on modifie le milieu.

L'apport de non-solvant ne change rien. L'effet le plus intéressant est évidemment l'apport de solvant qui peut se rapprocher du traitement de recuit. Cependant, ses effets ne sont pas les mêmes. Sur la Figure 35 nous montrons des cristaux préparés dans une solution dont le pourcentage en solvant a été porté progressivement de 30 % à 50 %. Deux constatations s'imposent :

- on voit apparaître les "marches" que l'on attendait au recuit ;
- le cristal est "mangé" par le bord, sur toutes les lamelles (contrairement au recuit où le cristal fond par l'intérieur). Il se décompose en "escalier" ; le triacétate manquant est repassé en solution.

Si sur le même échantillon après un temps de stabi-

lisation, on pousse la concentration en non-solvant jusqu'à 55 %, la structure est détruite donnant naissance à de tout petits cristaux(Figure 36). Au delà de cette concentration le polymère est entièrement dissous.

III-A-2. INCLUSION DE SOLVANT.

III-A-2.1/ Introduction.

Les similitudes sont nombreuses entre les monocristaux de polymères synthétiques et ceux de triacétate de cellulose. C'est pour cela que cette structure particulière du triacétate a été qualifiée de monocristalline par MANLEY (15). Toutefois, il manquait jusqu'à présent la preuve essentielle de cette affirmation : un cliché de diffraction électronique reproductible. Nous avons pu obtenir un tel cliché et parallèlement déterminer pourquoi il était jusqu'à présent impossible à réaliser : il s'agit en réalité de monocristaux du complexe triacétate de cellulose-nitrométhane. Nous avons rassemblé dans les paragraphes qui suivent toutes les évidences qui nous ont conduits à cette affirmation.

III-A-2.2/ Réalisation de la diffraction électronique : inclusion de liqueur-mère.

Selon les auteurs (15, 17), la trop grande sensibilité du triacétate de cellulose au rayonnement est responsable de l'absence de diffraction électronique des cristaux de ce polymère. Ceci peut paraître étrange si l'on considère que les monocristaux d'amylose ou de cellulose diffractent parfaitement bien (19, 24).

D'ailleurs, aucune de nos expériences sous intensité très réduite n'a donné de résultats encourageants, non plus que le travail à très basse température. Il fallait donc chercher autre chose.

C' est une récente mise au point de BITTIGER et KUPPEL (95) qui nous a mis dans la bonne voie. D'après ces auteurs, le butanol est inclu dans la maille cristalline. Ils se basent pour affirmer ceci sur des expériences de rayons-X : les cristaux "tirés" sous vide ne diffractent plus, mais si on les place dans une atmosphère de butanol, ils diffractent à nouveau : c'est donc que le non-solvant est nécessaire à la préservation de la structure ordonnée. Nous serons amené à critiquer ce résultat mais l'idée de l'inclusion de liqueur-mère au sens large a guidé nos recherches.

Nous avons ainsi mis au point une méthode de diffraction électronique qui s'est révélée efficace. Elle est exposée en détail par ailleurs (cf. § III.A.3.), nous n'en dirons ici que ce qui sert à notre propos. Par les techniques habituelles, les cristaux soumis au faisceau d'électrons sont parfaitement secs. Nous avons, nous, fait diffracter des cristaux figés dans l'état qu'ils occupent au sein de la solution. Pour cela, on introduit dans le microscope une goutte de suspension cristalline gelée à -160°C ; un certain vide étant maintenu en permanence dans le microscope, on joue alors sur la température de l'échantillon. Initialement, elle est trop basse et l'échantillon est opaque. On réchauffe alors progressivement jusqu'à ce que la liqueur-mère commence à se sublimer. Peu à peu l'échantillon se clarifie, les cristaux apparaissent et diffractent. Si on poursuit le réchauffement au delà d'une certaine limite (≃ -50°C), on n'obtient plus aucun diagramme de diffraction.

Ces phénomènes s'expliquent très facilement si l'on

admet que la liqueur-mère dans son entier ou un de ses constituants participe à la structure cristalline. Lorsque l'échantillon se clarifie, c'est que le milieu dans lequel les cristaux sont initialement gelés, se sublime. Mais la liqueur incluse est retenue. Son extraction nécessite un surplus d'énergie qui est apporté par une nouvelle hausse de la température : la structure cristalline est alors détruite. Il est donc acquis que la liqueur-mère est nécessaire à la stabilité de la maille. Dans le paragraphe suivant, nous allons déterminer quel est le constituant actif de cette liqueur.

III-A-2.3/ Mise en évidence de l'inclusion de solvant.

Le nitrométhane fond à -30°C, le n-butanol à -90°C, il y a donc de fortes chances pour que celui-ci soit sublimé le premier dans le processus de réchauffement. En conséquence, dès ces premières expériences, on pouvait présumer que l'agent complexant était le nitrométhane.

Pour nous en assurer, nous avons tenu le raisonnement suivant : si le butanol ne joue qu'un rôle de précipitant, il doit être possible d'obtenir des monocristaux avec la même maille élémentaire dans d'autres systèmes nitrométhane/non-solvant. Nous avons donc mis en oeuvre toute une série de cristallisations par la méthode à diffusion de vapeur (cf. § II.B.5.). Rappelons que des monocristaux d'aspect identique ont été obtenus par utilisation des non-solvants suivants :

- n-butanol
- propanol
- éthanol
- méthanol
- toluène.

Pour des raisons de commodités expérimentales, nous n'avons réalisé de diffraction qu'avec les échantillons préparés à partir de butanol, de méthanol et de toluène. Dans ces trois cas, les clichés, soigneusement analysés, se sont révélés identiques (pour l'exploitation des clichés, cf. § III.A.3). L'inclusion de non-solvants aussi différents aurait provoqué des variations notables dans les paramètres calculés. Ces expériences sont donc en faveur de l'inclusion du solvant.

Il est un autre fait expérimental qui joue en faveur de l'inclusion du solvant, c'est qu'il est possible de préparer des monocristaux dans le nitrométhane seul (17). Ceci a été réalisé avec une technique différente de la nôtre. Cependant, nous-mêmes, à plusieurs reprises, avions constaté qu'il était facile de faire croître des cristaux épais de triacétate de cellulose dans ce solvant uniquement. Il suffit pour cela de laisser à température ambiante une solution de triacétate à 0.1 % environ. Nous avons donc essayé de réaliser des clichés de diffraction sur de tels cristaux. Le seul obstacle est leur épaisseur. Il a pu être levé lorsque nous avons disposé de fractions de bas poids moléculaire. Avec ce polymère, les cristaux obtenus sont suffisamment minces pour être transparents aux électrons. La diffraction s'est révélée facile et les diagrammes obtenus sont identiques aux autres.

Ainsi le seul point commun entre quatre cristallisations du triacétate de cellulose qui donnent le même cliché de diffraction est qu'elles se font dans le même solvant. Il est logique de conclure que c'est le nitrométhane qui est inclu.

III-A-2.4/ Perte et regain de la cristallinité.

Au début de ces investigations structurales, nous ne disposions pas d'un appareillage de rayons-X ; c'est pourquoi l'essentiel du travail de démonstration de l'inclusion de solvant s'est fait au microscope électronique. Cet appareil permet des manipulations spectaculaires parce que l'on intervient au niveau du cristal isolé mais ses performances sont limitées. Les rayons-X sont un complément indispensable. Avec cette technique, on use d'échantillons "à l'échelle humaine" donc facilement manipulables, ce qui élargit le champ d'expérimentation. Dans le cadre de notre étude sur l'inclusion du solvant, nous avons pu vérifier le rôle destructeur joué par le vide.

L'appareillage utilisé permet de faire le vide dans l'enceinte de la caméra ; l'échantillon est placé dans un capillaire scellé aux deux extrémités (cf. Partie Expérimentale).

Dans une première expérience, nous avons fait diffracter des cristaux "humides", c'est-à-dire gonflés de liqueur-mère . On obtient un cliché caractéristique d'une très bonne cristallinité (Figure 37). Si alors on brise une des extrémités du capillaire, la liqueur-mère s'évapore aspirée par la pompe à vide qui équipe l'appareil. L'échantillon ainsi séché perd sa cristallinité, comme l'atteste le cliché de la Figure 38. Ceci confirme les résultats de diffraction électronique.

Logiquement, l'étape suivante consiste à réhumecter les cristaux. On peut le faire de trois manières, en les plaçant dans une atmosphère de liqueur-mère, de butanol seul, ou de nitrométhane seul. Dans le premier cas, les cristaux retrouvent leur cristallinité mais le cliché est un peu flou.

Sous une atmosphère de butanol (Figure 39) le cliché est le même que pour des cristaux secs. Par contre, avec des cristaux préalablement séchés sous vide, puis placés sous atmosphère de nitrométhane (cf. Partie Expérimentale), on réalise une diffraction très comparable (Figure 40) à celle des cristaux humides. Afin de constater la bonne coïncidence des deux clichés, nous reproduisons dans le Tableau IV les distances réticulaires calculées respectivement dans l'un et l'autre cas (cf. Partie Expérimentale).

TABLEAU IV : Distances réticulaires respectivement observées pour des cristaux dans leur milieu de croissance et des cristaux secs sous atmosphère de nitrométhane.

Lignes (à l'exclusion des lignes très faibles)	DISTANCES RETICULAIRES (d) en Å		Δd
	Cristaux dans leur milieu de croissance	Cristaux séchés puis réhumectés par $MeNO_2$	
1	10.78, 10.65	10.65, 10.78	0.22
2	7.59	7.56	0.12
3	5.66	5.64	0.07
4	5.21	5.15	0.07
5	4.74	4.70	0.06
6	4.15	4.12	0.05
7	3.75	3.72	0.04
8	3.56	3.53	0.04
9	3.30	3.29	0.03
10	3.12	-	0.03
11	2.94	2.90	0.03

FIGURE 37 : Diagramme de diffraction aux rayons-X de monocristaux de triacétate de cellulose gonflés de liqueur-mère.

. Préparation des cristaux :
  - Méthode "MANLEY" appliquée à un triacétate de D.P. 60 dans un mélange nitrométhane-butanol (70 %).
  - Echantillon cristallisé à 100 %.

. Temps de pose : 13 H.

FIGURE 38 : Diagramme de diffraction aux rayons-X de monocristaux séchés sous vide.

. Préparation des cristaux : cf. Figure 37.

. Temps de pose : 24 H.

FIGURE 39 : Diagramme de diffraction aux rayons-X de monocristaux séchés puis placés sous atmosphère de butanol.

. Préparation des cristaux : cf. Figure 37.

FIGURE 40 : Diagramme de diffraction aux rayons-X de monocristaux séchés puis placés sous atmosphère de nitrométhane.

. Préparation des cristaux : cf. Figure 37.

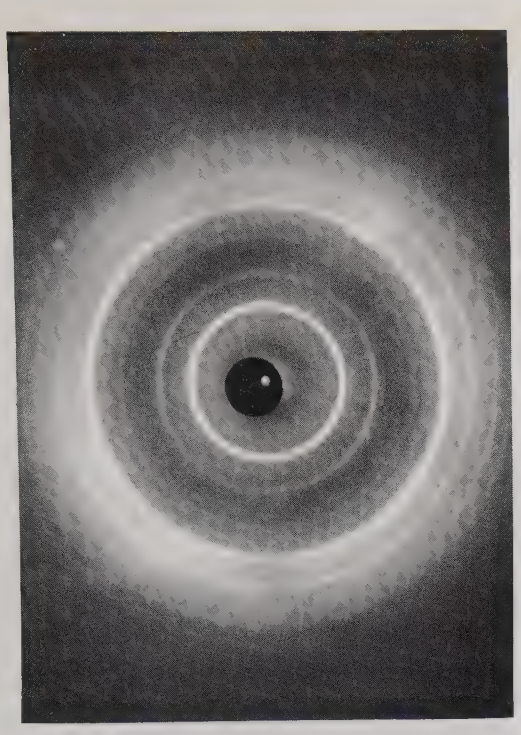


Figure 37

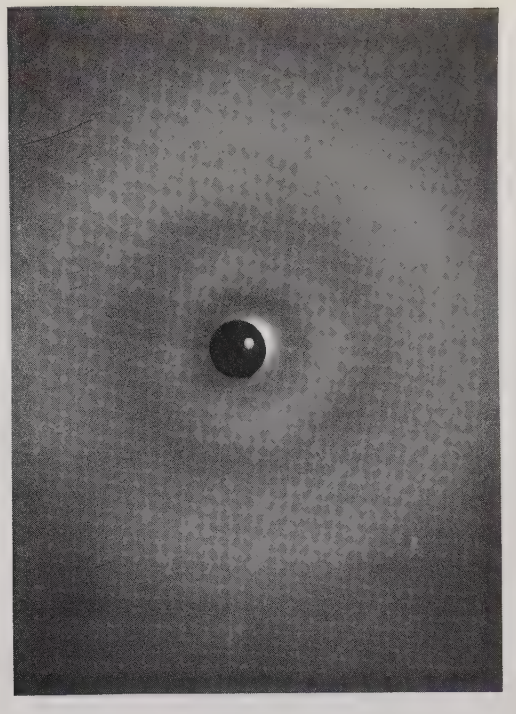


Figure 38

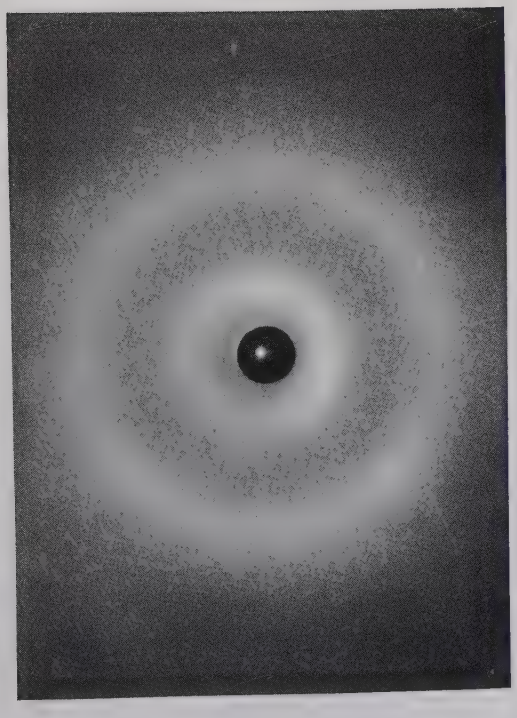


Figure 39

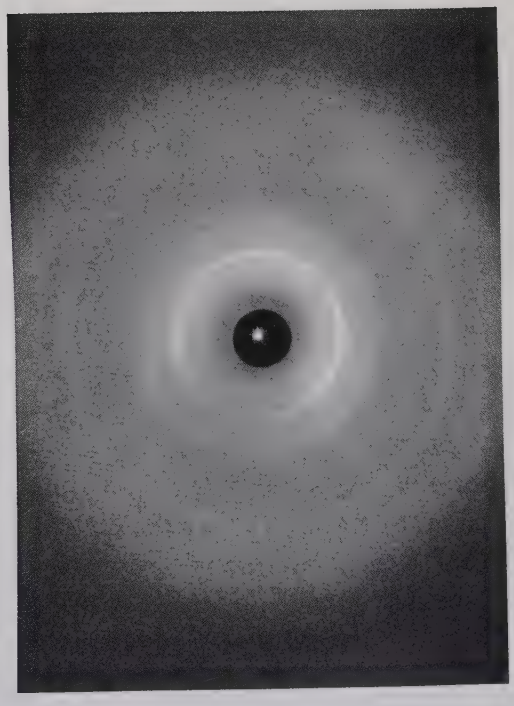


Figure 40

Le résultat important démontré ici est que les cristaux secs sont capables de regagner le solvant perdu,en retrouvant leur structure cristalline. Cette constatation nous a permis de mettre au point une technique de mesure de la teneur en solvant de ces cristaux si l'on admet que la quantité reprise est égale à la quantité perdue.

III-A-2.5/ Mesures quantitatives de la teneur en solvant.

La technique employée est assez rustique et les résultats ne pourront être qu'approximatifs. Il s'agit de déterminer, par simple pesée, la masse de solvant reprise par une quantité donnée de cristaux. On place pour cela les cristaux séchés à l'air dans un dessicateur dont l'atmosphère est saturée en nitrométhane. Lorsque le regain maximum est atteint (environ 2 jours), on pèse l'échantillon avec précaution (cf. Partie Expérimentale).

Nous avons essayé de vérifier si la forme cristalline bénéficiait d'un apport particulier de solvant par rapport aux formes amorphes. Pour ce faire, la même expérience a été exécutée parallèlement sur différents échantillons de triacétate. Chaque série de mesures a été effectuée plusieurs fois ; nous avons obtenu des résultats très reproductibles que nous exposons dans le Tableau V.

TABLEAU V : Influence de la structure du polymère sur l'adsorption de nitrométhane.

Echantillon de CTA	Solvant adsorbé % en poids	Solvant adsorbé. Nombre de molécules par unité glycosidique
Lyophilisé	85 %	4
Assez divisé	90 %	4
Dense	86 %	4
Monocristaux	79 %	3.7

Le premier commentaire que l'on puisse faire est que quelle que soit sa forme, le triacétate se comporte à peu près de la même façon. Cela dit, ces résultats ne sont pas directement exploitables ; nous manquons de points de comparaison, le comportement des acétates de cellulose en solution dans le nitrométhane n'ayant fait l'objet d'aucune étude.

Par contre, il est connu depuis longtemps que ce polymère est solvaté par les solvants chlorés. Les premières recherches (96, 97) surtout basées sur l'observation de spectres infra -rouge, indiquent que la solvatation se fait à raison d'une molécule de solvant par groupement acétyl. Plus récemment MOORE (98, 99) a pu confirmer ces résultats par des mesures de compression adiabatique. Nous avons donc pensé étalonner notre méthode expérimentale en mesurant l'adsorption d'autres solvants par le triacétate de cellulose (amorphe).

TABLEAU VI : Influence de la nature du solvant sur son adsorption par le triacétate de cellulose.

SOLVANTS	Nbre de molécules par résidu glycosidique
Nitrométhane	4.0
Chlorure de méthylène	3.5
Nitroéthane	2.4
Dioxanne	2.8
Butanol	0.6

D'après ces résultats (Tableau VI), il semble que notre méthode fournisse des résultats quelque peu optimistes. Ainsi,

d'après les auteurs, 3 molécules de chlorure de méthylène solvatent un résidu glycosidique de triacétate de cellulose en solution et nous constatons un regain de poids qui correspond à 3.5. De même, environ 0.5 molécule de butanol serait "fixée" alors que c'est un non-solvant. On peut donc penser que le chiffre de 3.7 obtenu avec le nitrométhane correspond en fait à 3 molécules effectivement solvatées. Le surplus pourrait être adsorbé par la partie amorphe du cristal.

III-A-2.6/ Conclusion.

Il ressort de l'ensemble des expériences décrites ci-dessus que le triacétate de cellulose en solution dans le nitrométhane est très probablement solvaté à raison d'une molécule de solvant par groupement acétyl. Lors de la cristallisation, c'est tout le complexe polymère-solvant qui cristallise. Le cristal obtenu est de faible cohésion puisque détruite par le vide. Toutefois, la cristallinité se rétablit dans une atmosphère de solvant : le nitrométhane peut entrer et sortir de la maille, ce qui est une propriété remarquable de ces cristaux.

III-A-3. ETUDES EN DIFFRACTION.

III-A-3.1/ Introduction.

Les différentes modifications cristallines de la cellulose ont été beaucoup étudiées (10). En comparaison, la structure cristalline de son dérivé peracétylé n'a tenté que peu de chercheurs. En général, les auteurs (100, 102) s'accordent sur l'existence de deux formes polymorphiques (I et II), suivant la provenance de la cellulose et le processus d'este-

rification. Leur cristallinité est favorisée par l'élévation de la température et il est possible de passer d'une forme à l'autre par divers traitements. SPRAGUE (101) en particulier, souligne que le gonflement du triacétate II par certains solvants organiques provoque une variation des données de rayons-X. En fait, malgré la publication de travaux plus récents (103, 105), la structure cristalline du triacétate de cellulose n'est pas encore parfaitement établie et l'indexation de DULMAGE (100) constitue toujours le travail de base dans ce domaine.

III-A-3.2/ Diffraction électronique*.

a/ Technique.

Les méthodes classiques de préparation des échantillons pour la diffraction électronique s'étant révélées inefficaces, nous avons mis au point une technique qui tient compte de l'inclusion de solvant dans la maille du cristal. Cette technique est originale et sans doute susceptible d'être étendue à d'autres cristallisations similaires. Nous en donnons une description détaillée dans la Partie Expérimentale. Le principe en est le suivant : On introduit dans le microscope non pas des cristaux préalablement séchés à l'air, mais des cristaux gelés au sein de leur solution-mère, à -160°C. Evidemment,un tel échantillon est opaque aux électrons car trop épais et il convient de dégager les monocristaux. On se débarasse de toute la liqueur superflue en réalisant une sublimation fractionnée,basée sur le fait que le solvant inclu dans le réseau, à cause de son énergie de cohésion, est certainement moins volatile que le reste de la liqueur. Pour cela, on réchauffe progressivement l'échantillon : la liqueur solidifiée

*Cette partie a fait l'objet d'une publication (106).

se sublime sous l'action du vide entretenu dans la colonne du microscope mais pas le solvant inclu si l'on maintient une température assez basse. C'est une question de dosage du réchauffement. Lorsque l'échantillon est clarifié, la température est à nouveau rabaissée et on peut opérer des diffractions comme pour un échantillon ordinaire. Du point de vue résistance au rayonnement, le triacétate de cellulose se comporte alors comme le polyéthylène.

b/ Résultats.

La Figure 41 représente un cristal de triacétate de cellulose accompagné de son cliché de diffraction. Le diagramme, comme expliqué sur la Figure 42, peut être déduit des 2 vecteurs de base D_1 et D_2 qui joignent l'origine aux plus intenses réflexions. En général, on trouve $D_1 = D_2$ et correspondant à un espacement d de 10,5 Å ± 0,2 Å (cf. Partie Expérimentale). D_1 et D_2 font entre eux un angle de 90° ± 1°.

Un des points contreversé entre MANLEY (15) et PATEL (17) est celui des plans de croissance, l'un penchant pour des plans {100}, l'autre pour {210}.* Ces auteurs s'appuient sur la mesure des angles entre les plans de croissance, MANLEY trouvant 88°, PATEL et PATEL plutôt 90°. Comme nous l'avons dit, le plus souvent l'angle mesuré est 90°. Il est possible que les variations constatées puissent être attribuées aux conditions expérimentales (affaissement de la grille support...

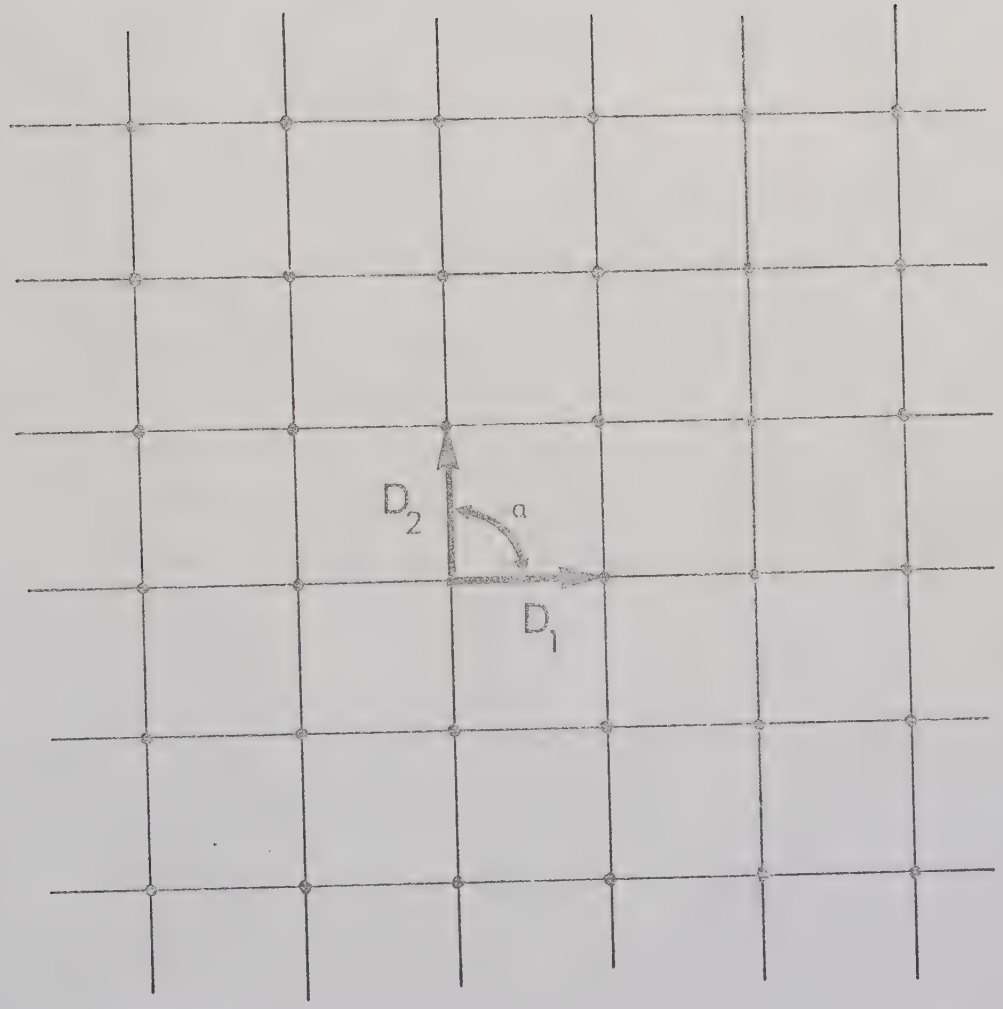
Nous avons pu, par étalonnage de la déviation du microscope, orienter le cristal par rapport à son cliché de diffraction (Figure 41). Ceci nous a indiqué que D_1 et D_2 étaient de directions parallèles aux plans de croissance. En admettant que a et b soient les axes de ce réseau, c'est-à-dire que l'axe de chaine c soit vertical, ceci prouverait que les plans de croissance sont {100} et {010} , confirmant

*Ces indices correspondent à la maille élémentaire proposée par DULMAGE pour le triacétate II, avec :
a = 24,5 A° ; b = 11,56 A° ; c = 10,43 A° (axe de chaine).

FIGURE 41 : Monocristal de triacétate de cellulose et son diagramme de diffraction électronique.

FIGURE 42 : Réseau réciproque correspondant au diagramme de diffraction électronique d'un monocristal de triacétate de cellulose.

Figure 41



$D_1 = D_2 = 10.5$ Å

$a = 90°$

Figure 42

l'hypothèse de PATEL et PATEL. Si l'indexation de DULMAGE (100) est valable ici, on doit retrouver sur notre diagramme les réflexions {hko} indiquées par lui. A cet effet, nous reproduisons dans le Tableau VII ses valeurs et celles que nous avons trouvées.

TABLEAU VII : Essai d'indexation du diagramme de diffraction électronique d'après les valeurs de DULMAGE.

VALEURS DE DULMAGE			NOS VALEURS
Indexation	Distance calculée (A)	Distance observée	d électronique
100	24.5	-	-
200	12.25	12.3	-
110	10.46	10.5	10.5
210	8.41	8.5	7.42
310	6.67	6.7	5.25
400	6.12	6.1	4.71
020	5.78	5.76	3.71
220, 410	5.41, 5.23	5.34	3.50
320	4.72	4.77	3.32
600	4.08	4.08	-

Comme on peut le constater facilement, il est impossible de trouver une correspondance satisfaisante. Cela est sans doute dû à la présence des molécules de solvant entre les chaînes qui distordent angles et distances de la maille du polymère sec. Un tel phénomène est fréquent avec les polysaccharides (cf. Chapitre I) et il semble que cela puisse être le cas pour le triacétate de cellulose II gonflé par divers solvants organiques (101). Afin d'éclaircir ce point particulier, nous avons fait diffracter les mêmes cristaux

aux rayons-X.

III-A-3.3/ Diffraction aux rayons-X.

a/ Technique.

Il s'agit d'une diffraction aux petits angles. Une suspension de cristaux dans sa liqueur-mère est prélevée dans un petit tube de verre par capillarité. Le tube est ensuite scellé aux extrémités. Les cristaux sont alors centrifugés. On fait donc diffracter un amas cristallin gonflé de liqueur, et sans orientation précise. La caméra est une caméra à film plat (cf. Partie Expérimentale).

v/ Résultats.

On obtient un diagramme de poudre (Figure 43). Nous avons calculé les distances réticulaires correspondant aux différentes réflexions (cf. Partie Expérimentale). Dans le Tableau VIII nous indiquons ces valeurs affectées de leur marge d'erreur respective.

TABLEAU VIII : Distances réticulaires correspondant au diagramme de diffraction aux rayons-X des monocristaux de triacétate de cellulose.

d (Å) R.X.	Intensité	Δd
10.70	v.s.	0.22
7.59	s.	0.12
7.13	v.w.	-
6.07	v.w.	-
5.66	m.	0.07
5.21	m.	0.07
4.80	m.	0.06
4.70	m.	0.06
4.15	m.	0.05
3.91	w.	0.04
3.75	m.	0.04
3.56	m.	0.03
3.30	m.	0.03
3.12	m.	-
2.94	w.	-

Intensité de la réflexion :

- v.s. : très forte
- s. : forte
- m. : moyenne
- w. : faible
- v.w. : très faible.

La première constatation à faire est que ces valeurs sont très différentes de celles données par DULMAGE (cf. § III.A.3.2.) et cela n'est pas pour nous étonner. Elles diffèrent également de celles obtenues par MANLEY (15) pour un échantillon en principe identique au nôtre (Tableau IX).

TABLEAU IX : Comparaison de nos mesures avec celles de MANLEY.

MESURES DE MANLEY	NOS MESURES
10.32	10.70
8.44	7.59
7.47	7.13
6.67	6.07
5.12	5.66
4.70	5.21
4.43	4.80
4.16	4.70
3.81	4.15
3.49	-

III-A-3.3/ Conclusion.

La coïncidence des réflexions que nous avons obtenues en R.X. et en microscopie électronique est très satisfaisante, comme le montre le Tableau X (nous avons omis les réflexions très faibles) :

FIGURE 43 : Diagramme de diffraction aux rayons-X des monocristaux du complexe triacétate de cellulose-nitrométhane.

FIGURE 44 : Diagramme de diffraction aux rayons-X d'un précipité "classique" de triacétate de cellulose en présence de sa liqueur-mère.

FIGURE 45 : Diagramme de diffraction aux rayons-X d'un précipité "classique" de triacétate de cellulose, séché sous vide.

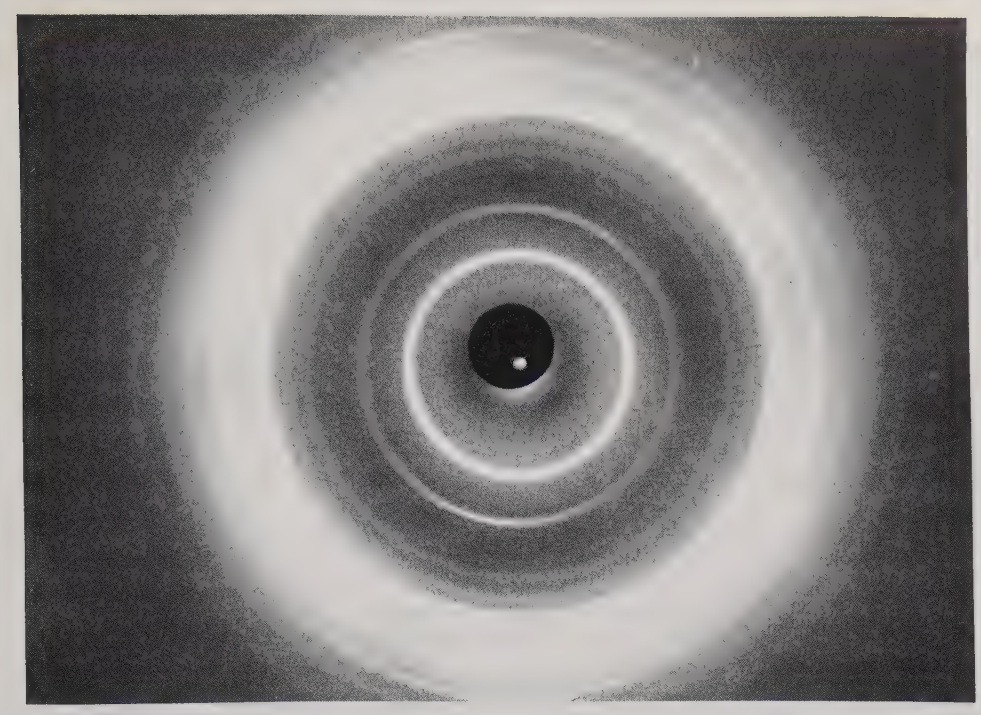


Figure 43

Figure 44

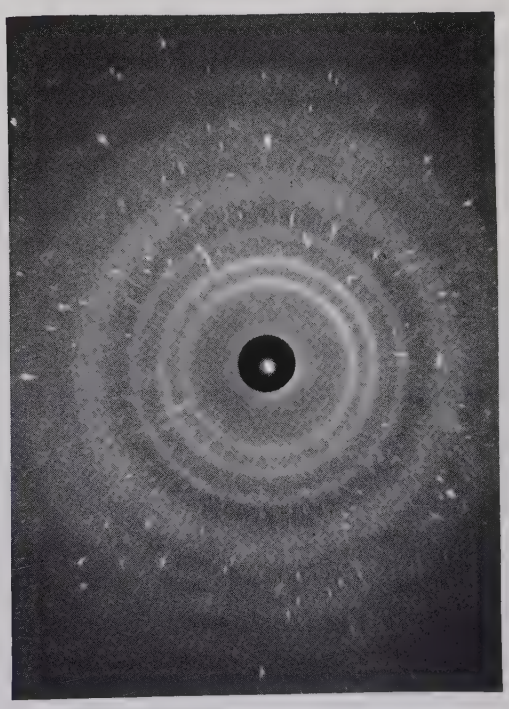


Figure 45

TABLEAU X : Distances réticulaires pour les monocristaux de C.T.A. d'après les diffractions électronique et de rayons-X.

INDEXATION	d (Å) R.X.	d (Å) M.e.	Δd (Å) R.X. et M.e.
100	10.7	10.5	0.20
110	7.59	7.42	0.12
-	5.66	-	-
200	5.21	5.25	0.05
210	4.75	4.71	0.05
-	4.15	-	-
-	3.91	-	-
220	3.75	3.71	0.03
300	3.56	3.50	0.03
-	3.32	3.32	0.03

Le cliché de rayons-X permet d'atteindre des réflexions des ordres supérieurs {hkl} qui sont bien évidemment absentes sur le cliché de diffraction électronique qui, lui, ne fournit que des réflexions {hko}, ceci en admettant que l'axe de chaine est vertical. Dans ces conditions on peut indexer les réflexions {hko} comme nous l'avons fait dans le tableau.

L'étude effectuée en rayons-X est incomplète. Cependant, elle nous a permis de démontrer qu'aucune indexation connue dans la littérature ne pouvait s'appliquer à cette forme cristalline du triacétate de cellulose, ce qui est normal puisqu'il s'agit en réalité d'un complexe jusqu'alors inconnu. D'autres expériences sont en cours de réalisation (notamment avec rayonnement incident parallèle au plan des cristaux) qui permettront de prouver de façon certaine que l'axe de chaine c est vertical.

III-B- AUTRES SYSTEMES.

Les différents systèmes triacétate de cellulose-solvant fournissant une certaine cristallinité sont les suivants :

CTA / cyclohexanone
CTA / nitroéthane
CTA / N-Me, 2 pyrolidone
CTA / dioxanne.

Seul l'échantillon préparé à partir de cyclohexanone a permis d'obtenir des clichés de diffraction électronique, c'est également le seul qui permette la croissance de formes cristallines assez bien définies (cf. § II.C). On a décelé la cristallinité des trois autres échantillons par diffraction aux rayons-X.

III-B-1. DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

Les cristaux "en fleur" (Figure 23) obtenus à partir de cyclohexanone, diffractent sans aucune précaution particulière. L'analyse du cliché obtenu conduit à des distances réticulaires très faibles (la plus grande est 4.16 Å). Ce type de cristallisation n'a pas pour l'instant retenu notre attention, et nous n'avons pas fait de mesures complémentaires en rayons-X. Nous ne tirerons donc de cela aucune conclusion précise, nous contentant de signaler le phénomène.

III-B-2. DIFFRACTION AUX RAYONS-X.

Les échantillons que nous avons soumis aux rayons-X se présentent sous forme de précipité fin (cf. § II.C.) en suspension dans la liqueur de précipitation. Dans un premier

temps, on a effectué la diffraction de ces précipités gonflés de liqueur. Dans les trois cas étudiés ici qui sont rappelons-le :

- triacétate / nitroéthane + butanol
- triacétate / N-Me, 2 pyrolidone + butanol
- triacétate / Dioxanne + butanol.

nous avons obtenu le même cliché (Figure 44). Le meilleur est obtenu avec le nitroéthane et dans le dernier cas le cliché est nettement diffus dénotant une moins bonne cristallinité. Le calcul des distances réticulaires a donné les résultats suivants (Tableau XI) :

TABLEAU XI : Distances réticulaires observées pour les échantillons préparés avec un solvant autre que le nitrométhane.

LIGNES	d (Å)	INTENSITE
1	10.70	s.
2	8.67	m.
3	6.86	m.
4	4.84	m.
5	4.21	w.
6	3.32	w.

Ces clichés se caractérisent essentiellement par l'existence de trois réflexions intenses centrales et non deux comme pour les monocristaux triacétate - nitrométhane. De ce fait, ils se rapprochent du type de cliché "classique" du triacétate II. Il semble donc qu'il existe une différence profonde entre les deux sortes de cristallisation (nitrométhane et autres solvants).

Cette différence est encore accusée si l'on procède à des expériences de diffraction sous vide. On a vu que les

cristaux de triacétate de cellulose - nitrométhane, perdent leur cristallinité. Ici c'est tout le contraire. Lorsque le précipité est sec, il reste cristallin et même dans le cas du précipité recueilli à partir de la solution dans le nitrométhane, les clichés obtenus sont très améliorés (Figure 45). On note toutefois une modification des paramètres calculés, modification qui semble différente suivant le solvant. Ainsi pour le nitroéthane :

TABLEAU XII : Modifications des distances provoquées par le séchage des échantillons.

d (Å)	
PRECIPITE HUMIDE	PRECIPITE SEC
10.70	10.28
8.67	9.21
6.86	6.55
4.84	5.09
4.21	4.70
3.32	4.10
	3.79
	3.29

Avec les autres solvants les clichés sont trop peu nets pour permettre des mesures aussi précises.

III-B-3. CONCLUSION.

L'obtention de clichés de diffraction aux rayons-X bien définis, avec du triacétate de cellulose "traité" par d'autres solvants que le nitrométhane, laisse à penser qu'il doit être possible de fabriquer, en utilisant ces mêmes sol-

vants, des monocristaux lamellaires. Ces derniers ne contiendraient pas de solvant dans leur maille et constitueraient ainsi un bon moyen d'étude du triacétate de cellulose cristallin. Le problème est de trouver une bonne méthode de croissance.

-o-O-o-

C O N C L U S I O N

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Certes, toutes les ambitions que nous avions en commençant ce travail ne se sont pas réalisées complètement. Cependant, on peut en relever les aspects les plus positifs, encourageants pour la poursuite de ces études sur la cristallisation du triacétate de cellulose.

Nous nous sommes beaucoup occupés des monocristaux issus de solutions de ce polymère dans le nitrométhane et c'est avec ce système que nous avons enregistré les résultats les plus intéressants :

- La méthode de cristallisation que nous avons développée, dite "méthode des 2 trempes", présente le mérite essentiel de permettre la préparation, à partir d'un polymère non fractionné, d'un échantillon à 100 % sous forme de monocristaux lamellaires. De plus, à partir d'un polymère de faible D.P., on peut obtenir des monocristaux monolamellaires. Il n'est pas besoin d'insister sur l'utilité d'une telle méthode lorsque l'on sait que toute mesure à l'échelle macroscopique nécessite un échantillon homogène.

- Notre deuxième résultat important est la mise en évidence de l'inclusion de solvant dans la maille

cristalline. Cette découverte permet d'envisager la cristallisation du triacétate de cellulose sous un angle nouveau. D'autres études sont à entreprendre afin de préciser le mode d'inclusion du nitrométhane entre les chaînes de polymère. Nos premiers résultats semblent indiquer que le solvant peut entrer et sortir du réseau et qu'il participe à celui-ci à raison de 3 molécules par résidu glycosidique.

- Ce progrès dans la connaissance des monocristaux du complexe triacétate de cellulose-nitrométhane n'aurait pas été possible sans la mise au point d'une méthode de diffraction électronique adaptée à ce type de composés. C'est peut-être là notre meilleur succès, puisque la technique que nous décrivons peut s'appliquer aux autres monocristaux de complexes polymère-solvant connus. Ceci constitue une source d'applications immédiates de notre travail, en particulier dans le domaine des polysaccharides où de tels complexes sont fréquents.

Nous avons enfin abordé d'autres systèmes triacétate de cellulose-solvant, sans avoir pu toutefois leur consacrer toute l'attention qu'ils méritent. D'autres structures cristallines ont été observées, notamment avec le nitroéthane, le N-Me, 2 pyrolidone, le dioxanne, très semblables entre elles, mais fondamentalement différentes de la structure des monocristaux. Ces structures se rapprochent beaucoup de celle connue dans la littérature sous l'appelation "forme II", et ne sont pas détruites par le vide. Aucun mode de croissance bien défini, du genre monocristal, n'a été observé, mais il est

possible que nous n'ayons pas encore essayé la bonne technique de cristallisation.

En tout cas, à la lumière de ces dernières expériences, il semble que la cristallisation du triacétate de cellulose en solution dans le nitrométhane soit un phénomène singulier parmi toutes les cristallisations de ce polymère.

-o-O-o-

PARTIE EXPERIMENTALE

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

I - FRACTIONNEMENT EN G.P.C.

I-1. Appareillage.

Il s'agit d'un appareil Waters équipé d'un collecteur automatique Labotherm. Le jeu de colonnes est composé de cinq éléments contenant des gels de porosité respective (Å) 10^4 , $2.8\ 10^3$, $1.5\ 10^3$, $7.5\ 10^2$, $3.3\ 10^2$. Les gels sont du type sphérosil, fournis par la Société Péchiney- StGobain.

I-2. Produits.

L'acétate de cellulose est fourni par la Compagnie Eastman Kodak. Ses caractéristiques sont les suivantes : pourcentage acétyl 39.8 ; A.S.T.M. Viscosity 3. Le solvant utilisé est l'acétone. Il s'agit d'acétone Merck de qualité "sélectipur".

I-3. Préparation des solutions.

1 g d'acétate de cellulose est dissous dans 100 cm d'acétone. La solution est agitée pendant la nuit puis filtrée sous pression d'azote sur un filtre d'amiante juste avant injection dans l'appareil (on injecte environ 2 cm3 à chaque fois).

I-4. Récupération des fractions ; lyophilisation.

On a effectué 40 passages de solution mère dans les colonnes soit environ 800 mg d'acétate de cellulose injectés au total. A chaque passage on recueille 5 cm3 de chaque fraction. Chaque fraction se présente donc sous forme d'une

solution d'environ 200 cm3 qui est concentrée par évaporation du solvant sous pression réduite (appareil Büchi). On procède ensuite à un échange de solvant acétone / nitrométhane, en vue d'opérer une lyophilisation dans ce dernier. Cet échange se fait en ajoutant du nitrométhane à la solution acétonique, puis en évaporant sous pression réduite ; l'acétone est évaporée préférentiellement. On répète le cycle plusieurs fois afin d'éliminer toute trace d'acétone.

La lyophilisation que nous avons développée est une extension des techniques basées sur l'emploi d'eau ou de benzène comme solvant (107). Le principe de la lyophilisation est le suivant (Figure 46) : on forme au fond d'un ballon une coquille assez mince (1 à 2 mm) par solidification de la solution à la température de l'azote liquide. Lorsque la croûte est formée, on place tout de suite le ballon sous vide en maintenant une pression constamment inférieure à 0.3 mm Hg.

. Le nitrométhane s'évapore alors sans repasser en solution car l'évaporation entretient le froid nécessaire à la solidification.

Remarques : - Le nitrométhane est le seul solvant qui convienne du fait de son point de fusion relativement haut (-29°C).

- Le vide doit être impérativement inférieur à $0.5\ 10^{-3}$ mm Hg afin de maintenir une évaporation suffisante.

- Les solutions doivent être assez concentrées, mais pas trop. C'est une question de mise au point.

Dans nôtre cas, nous dissolvons environ 100 mg dans 10 cc de solvant, placés dans un ballon de 100 cm3. La lyophilisation présente l'avantage de fournir un produit très divisé, libre de toute trace de solvant. Nous indiquons dans le Tableau XIII les masses de chaque fraction recueillies par cette méthode.

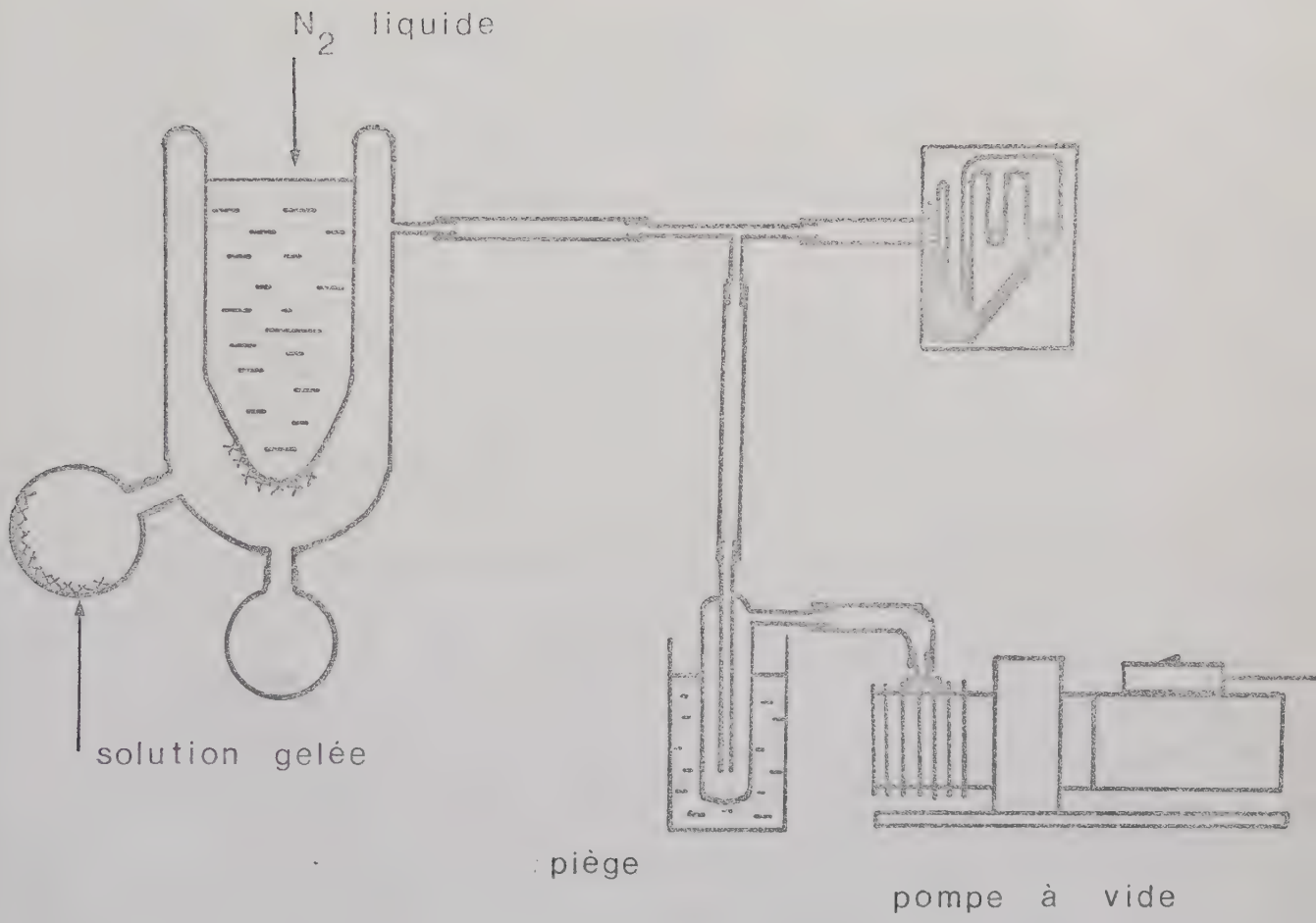


Figure 46 Appareillage de lyophilisation.

TABLEAU XIII : Rendement du fractionnement de G.P.C.

fraction	40	41	42	43	44	45	46
masse (mg)	33	45	58	72	70	71	67

Masse d'acétate de cellulose brut injectée : 800 mg.

II - VISCOSIMETRIE.

II-1. Viscosimètre.

Le fait d'opérer sur des quantités aussi faibles nous a conduit à choisir un type de viscosimètre ne nécessitant pas de fortes concentrations et permettant d'opérer des dilutions directement dans le viscosimètre.

Nous avons opté pour un viscosimètre de type Ubbelhode de la Société Cannon (25 K 647).

II-2. Mode opératoire.

Le mode opératoire est identique pour chaque fraction : on prépare une solution 0,25 % environ, exactement mesurée, par dissolution de 50 mg d'acétate lyophilisé, puis séché sous vide à 40° ; on prélève 1 cm3 de solution que l'on place dans le viscosimètre pour faire la première mesure. Les dilutions sont obtenues en ajoutant successivement 0,5 cm3, 0,5 cm3, 1 cm3, 2 cm3 de solvant.

II-3. Solvants.

- Acétone : température : 20°C ± 0.1°
  temps du solvant : 127,6 sec.
- Nitrométhane : température : 30°C ± 0.1°
  temps du solvant : 167,4 sec.

III - PREPARATION DU DERIVE TRISUBSTITUE.

III-1. Méthode de HOWLETT (51).

On dissout 1.32 g d'acétate de cellulose sec (séché sous vide à 40°C) dans 20 cm3 de pyridine préalablement distillée et 5cm3 d'anhydride acétique pur. On agite pour parfaire le mélange, puis on laisse reposer la solution à température ambiante, à l'abri de la lumière. La solution jaunit, puis au bout d'une dizaine de jours, se gélifie. On procède alors à l'extraction.

Pour cela, on ajoute 10 cm3 d'acétone pour dissoudre la gelée, puis on précipite le tout dans 100 cm3 environ de méthanol. Le précipité est recueilli sur filtre Büchi et lavé au méthanol, puis séché. Le produit obtenu est jaune et sent la pyridine. On le dissout dans le choroforme ou le chlorure de méthylène, puis la solution obtenue est versée avec précaution dans de l'eau distillée bouillante maintenue en agitation. Le produit obtenu après filtration est placé une nuit à reflux dans le méthanol. On obtient un produit assez bien divisé et blanc.

III-2. Méthode de FATIADI (52).

- Acide phosphorique anhydre : 37,5 g d'acide orthophosphorique cristallisé sont portés à 60°C pour fusion. On ajoute progressivement 29 g d'anhydride phosphorique en évitant que la température s'élève au-dessus de 60°C.

- Réactif acétylant : preparé juste avant emploi ; 5 cm3 d'acide phosphorique anhydre sont ajoutés à 20 cm3 d'anhydride acétique. Le tout bien mélangé donne un liquide homogène (la température du mélange s'élève jusqu'à 50°C).

- Acétylation : on place sous agitation magnétique à 50°C 1g d'acétate de cellulose sec et 25 cm3 de réactif. En quelques heures la dissolution est réalisée et l'on obtient un liquide sirupeux rouge. Le ballon de réaction est alors sorti du bain thermostaté et l'on ajoute 30 cm3 de chloroforme afin d'extraire le triacétate. On agite, puis on laisse décanter afin de recueillir la phase supérieure limpide. On la précipite dans le méthanol et on récupère le précipité comme précédemment.

III-3. Acétolyse (53).

Dans un ballon de 1l. muni d'un reflux, placé dans un bain à 40°C, avec agitation magnétique, on introduit :

- 5 g d'acétate de cellulose
- 25 cm3 d'acide acétique cristallisable
- 100 cm3 d'anhydride acétique
- 150 cm3 de dichloro-méthane.

Lorsque la dilution s'est opérée on introduit 20 cm3 de solution catalytique préparée de la façon suivante : mélange de 0,2 cm3 d'acide perchlorique à 72 % avec 100 cm3 d'acide acétique.

Au bout de 7 heures on arrête la réaction en ajoutant 2,5 g d'acétate de sodium dissous dans un peu d'eau. La solution est ensuite versée dans 3l. d'eau bouillante additionnée de 25 g d'acétate de sodium. La récupération se poursuit ensuite comme précédemment. On obtient un produit très blanc et pulvérulent.

III-4. Contrôle de la peracétylation par R.M.N. (48).

- Appareil Varian A60
- Solvant : $CDcl_3$

Le spectre de R.M.N. du triacétate de cellulose est caractérisé par (Figure 47) :

- Les protons des groupements acétyles vers 2 ppm
- Les protons des cycles entre 3 et 5,5 ppm.

Dans le cas de non-saturation, le pic des protons (OH) est déplacé sur la gauche du spectre par addition d'acide trifluoroacétique.

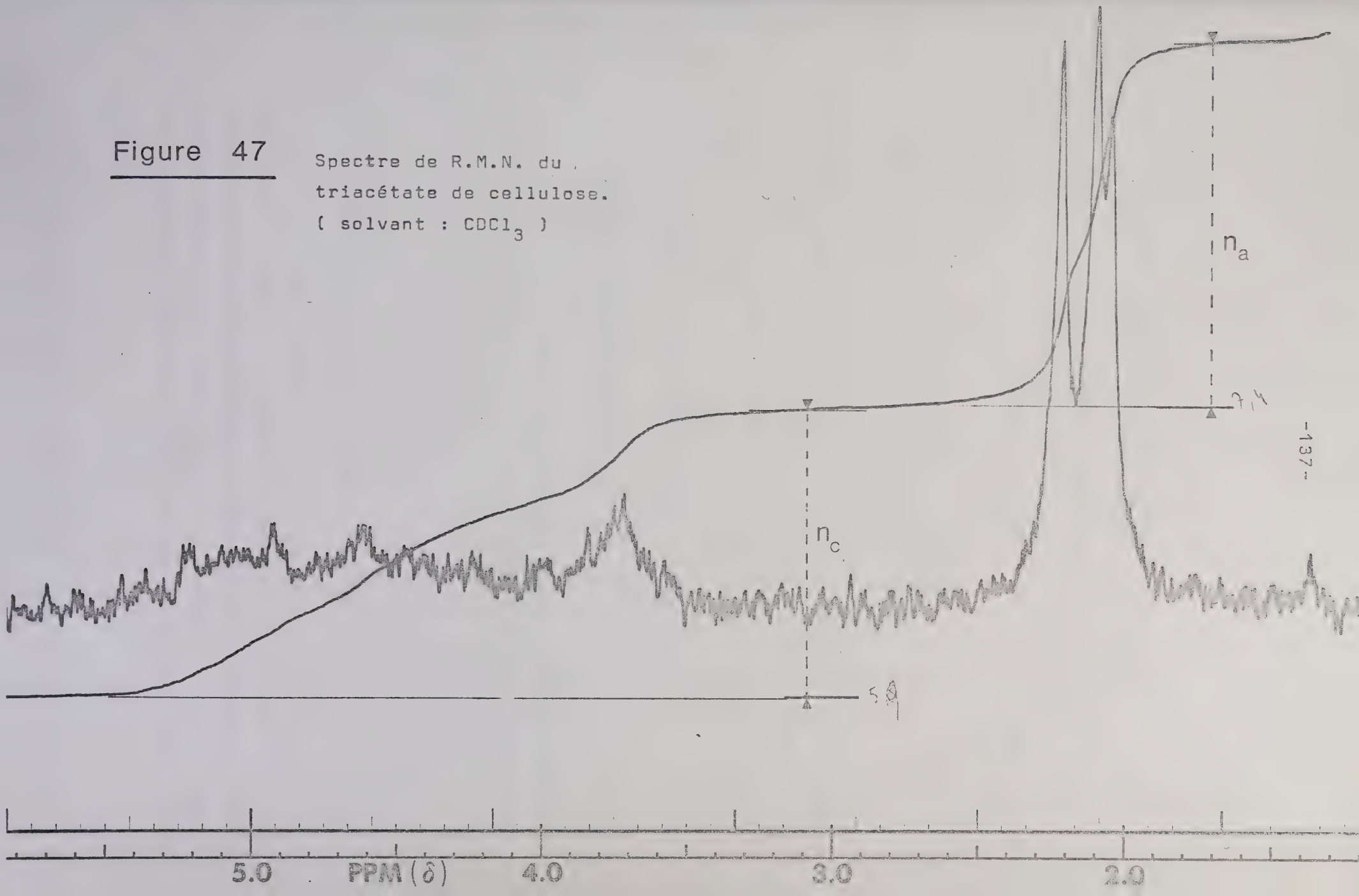
On mesure par intégration l'aire des pics acétyles ($\longrightarrow n_a$) et l'aire sous le massif protons des cycles ($\longrightarrow n_c$). Le degré de substitution est donné par :

$$x = \frac{7\ n_a}{3\ n_c}$$

A la précision de 5 %, tous les dérivés sont bien trisubstitués.

Figure 47

Spectre de R.M.N. du triacétate de cellulose.
(solvant : $CDCl_3$)



IV - TECHNIQUES DE CRISTALLISATION.

IV-1. Préparation des solutions.

- nitrométhane : pur à 97 % (Fluka, qualité technique).
- butanol : (Prolabo, qualité pure).

Les solutions sont préparées sur 2 agitateurs chauffant supportant des bains d'eau bouillante.

On prépare dans 2 erlens d'une part, une solution de triacétate de cellulose dans le nitrométhane de concentration environ 0.05 % à 0.1 %, d'autre part, une quantité déterminée de butanol, fonction du pourcentage de non-solvant choisi. Lorsque les 2 solutions sont à la température des bains, on verse progressivement le butanol dans la solution de triacétate en maintenant une bonne agitation.

IV-2. Bains thermostatés.

Tous les bains sont des bains d'eau distillée régulés en température par circulation dans un serpentin de cuivre d'eau thermostatée. Les thermostats sont du type "thermoboy" de la Compagnie Lauda.

Précision : 0,1°C.

IV-3. Filtration - Trempe.

L'utilisation du filtrage est illustré par la Figure 48. Lorsque l'on désire procéder à la trempe de la solution, il suffit d'amorcer le siphonnage, le flacon de trempe étant disposé à un niveau inférieur. Le débit du siphonnage est tel qu'aucune accumulation de solution ne se fait dans l'enton-

noir filtrant. La solution n'a pas le temps de cristalliser avant d'être filtrée. Toute la trempe doit s'effectuer avec le même fritté et elle ne doit pas être interrompue, (ce qui amènerait un colmatage du fritté donc un mauvais filtrage ultérieur).

Dans le cas où l'on trempe de grandes quantités (de l'ordre du litre), la baisse de température dans le filtrat n'est pas très rapide,ce qui nuit à la bonne cristallisation de l'ensemble. Dans ce cas, on procède à une trempe plus brutale en faisant circuler (par simple gravitation) le filtrat dans un serpentin de verre lui-même immergé dans un bain thermostaté à 25°C.

V - OSMOMETRIE DE MEMBRANE.

V-1. Appareillage et produits.

- L'osmomètre est du type Knauer
- Les membranes sont en cellulose régénérée du type Sartonius. Diamètre : 50 mm
- Chloroforme Prolabo R.P.
- Machine à calculer Olivetti Programma P601

V-2. Mesures.

Les membranes sont d'abord conditionnées dans des mélanges eau-alcool à concentration croissante en alcool, puis dans des mélanges alcool-chloroforme à concentration croissante en chloroforme.

Les mesures sont effectuées à la température de 28°C, régulée à 0.01°C près, pour des concentrations allant de 0,25 à 1% environ (g/100 cm3).

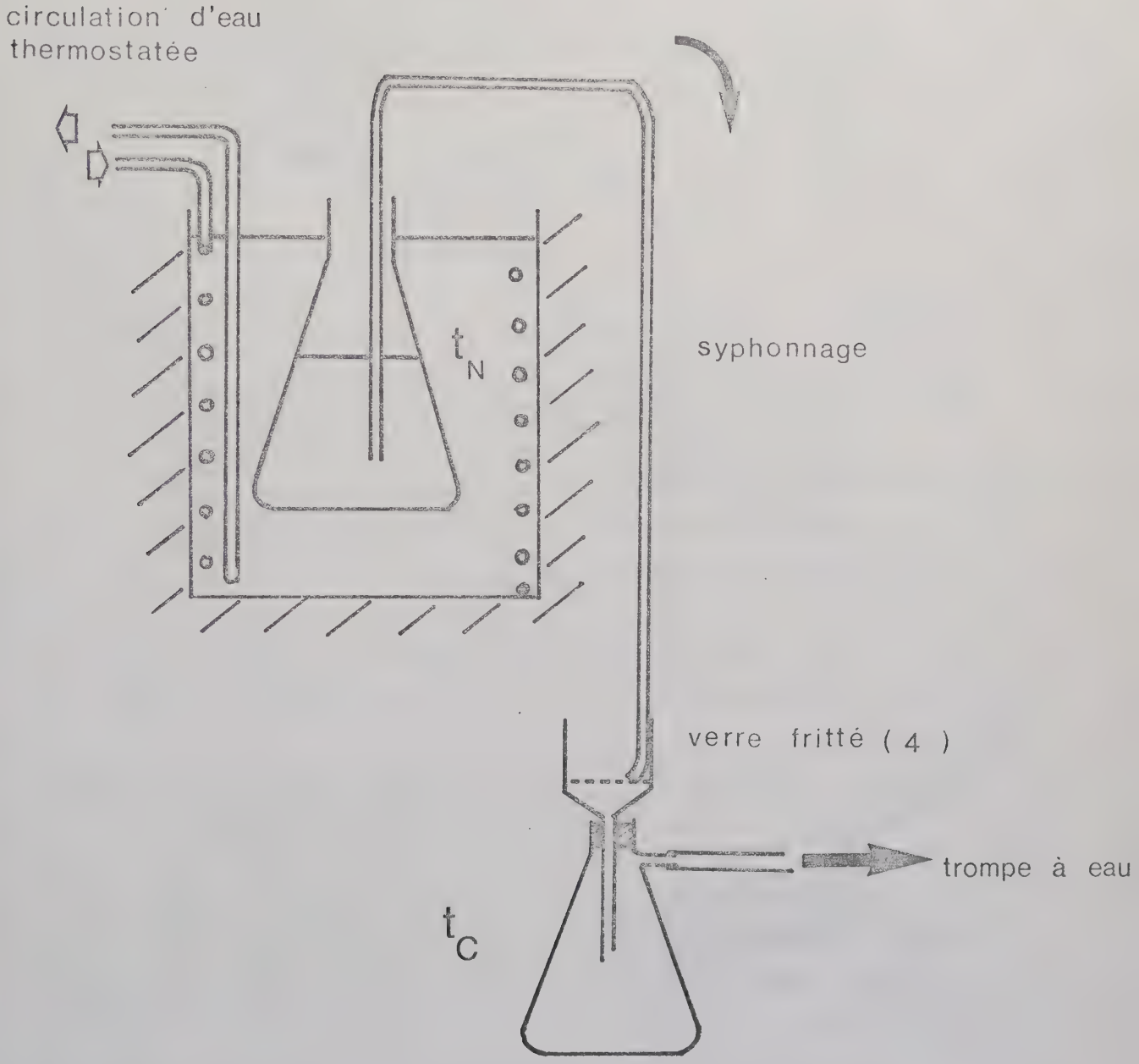


Figure 48 . Filtration-trempe.

$\overline{M}_n$ est relié à la mesure de la pression osmotique par la relation :

$$\overline{M}_n = \lim_{c \longrightarrow 0} \left(\frac{RT}{\frac{\pi}{c}}\right)$$

VI- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE*.

VI-1. Microscope électronique.

Philips EM 300
Tension d'utilisation : 80 KV.

VI-2. Préparation des échantillons.

Nous avons en général procédé par observation directe où l'échantillon lui-même est traversé par le faisceau électronique.

L'ensemble des opérations nécessaires à la préparation des échantillons est illustré par les schémas de la Figure 49 :

a- Dépôt d'une couche de carbone au moyen d'un arc de carbone sur une lame de mica fraichement clivée. Afin d'obtenir une couche homogène la lame est animée d'un mouvement de rotation.

b- Dépôt d'une fine goutte de l'échantillon sur une lame carbonée. Séchage.

c- Ombrage dans une direction fixe de l'échantillon afin d'accentuer les contrastes. Arc de carbone-platine.

d- Flottage de la pellicule de carbone portant l'échantillon. Eau bidistillée.

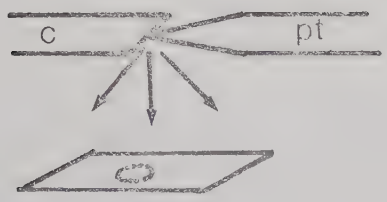
e- Récupération de la pellicule sur une grille. Séchage.

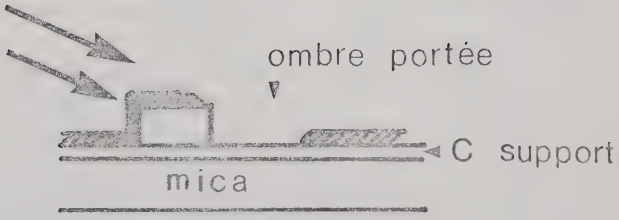
---

*Pour tout ce qui a trait à la microscopie électronique on peut se référer au livre de MAGNAN (108).

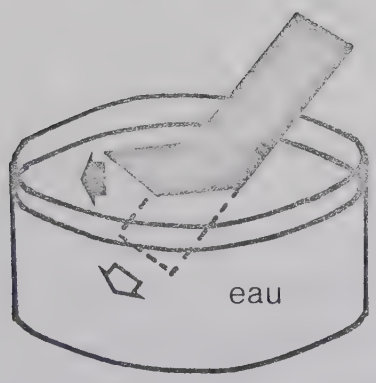
a

b

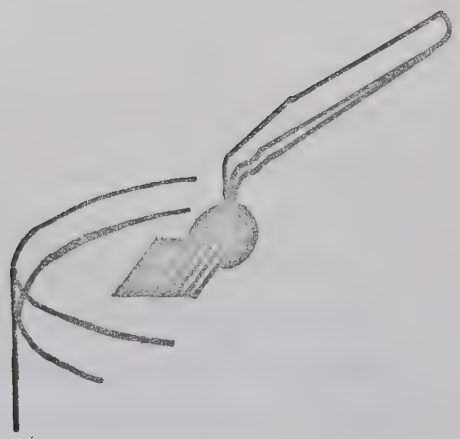




c



d



e

Figure 49 Préparation des échantillons pour la microscopie électronique.

Les opérations a) et c) sont faites sous vide dans un Evaporateur à métalliser Edwards E.12E4. Cet appareil est équipé d'une pompe à diffusion, ce qui permet de réaliser l'ombrage des échantillons (c) sans aucune vibration et sous un vide poussé ($5\ 10^{-5}$ mm Hg).

Remarque : Lorsqu'on veut accélérer le processus, on peut omettre l'étape c) (ombrage). La qualité de l'observation s'en ressent.

VI-3. Mesure de l'épaisseur des cristaux.

Aucune mesure directe n'étant possible, on relie l'épaisseur des cristaux à la mesure de leur ombre portée. On a pris soin de mêler à l'échantillon une suspension de boules de latex sphériques, calibrées*. On observe ainsi le même ombrage pour ces boules, ce qui va permettre de déterminer α l'angle d'ombrage.

On procède par méthode graphique : la mesure sur les clichés du diamètre 2R des boules et de l'ombre portée a (Figure 50 a)) permet de reproduire l'ombrage sur papier millimétré à plus grande échelle. On trace un cercle de rayon proportionnel à 2R et une tangente MT proportionnelle à a (Figure 50 b)). De T on trace l'autre tangente au cercle. On mesure alors directement α au rapporteur. Connaissant α on connaît aussi $tg\alpha$.

L'épaisseur e est alors donnée par : $e = b\ tg\alpha$.

Il suffit de mesurer b l'ombre portée du cristal.

Nous avons procédé à plusieurs pointages et obtenu les valeurs moyennes suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} 2R \simeq k \times 2 \text{ mm} \\ a \simeq k \times 4 \text{ mm} \end{array}\right\} \Longrightarrow \alpha \simeq 30°$$

---

*Produit Fullam, 2R = 0.109 µ

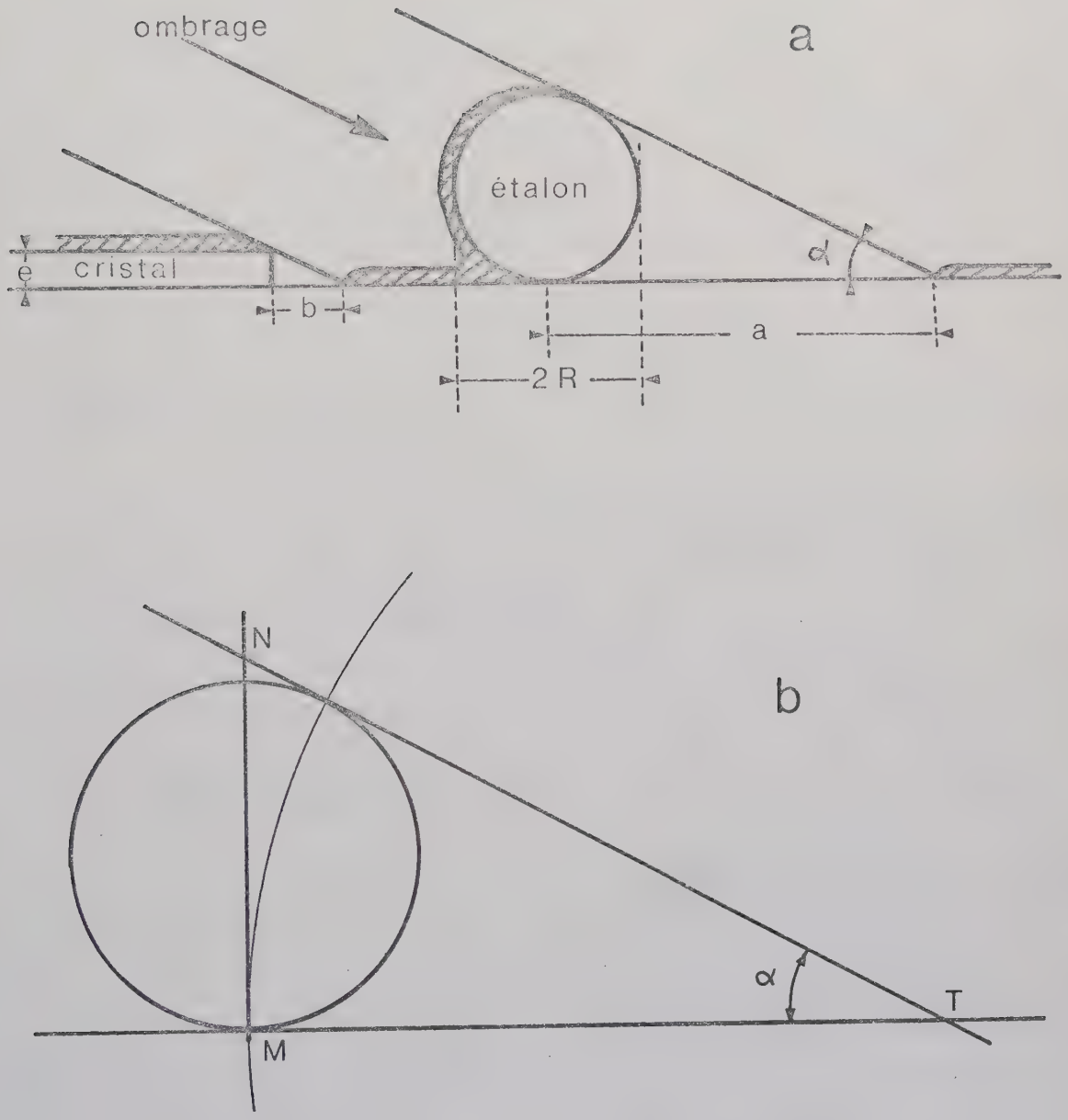


Figure 50 Mesure de l'épaisseur des cristaux.

d'où $tg\alpha \simeq 0.5$

En moyenne $b \simeq k \times 0.3$ mm (k : facteur de grossissement)

$e = k \times 0.3 \times 0.5 = k \times 0.15$ mm

Comme 2 mm = $k \times 0.109$ µ (diamètre des boules calibrées

$$e = 0.15 \times \frac{0.109}{2} \mu = 0.0082 \mu$$

soit $e \simeq 80$ Å

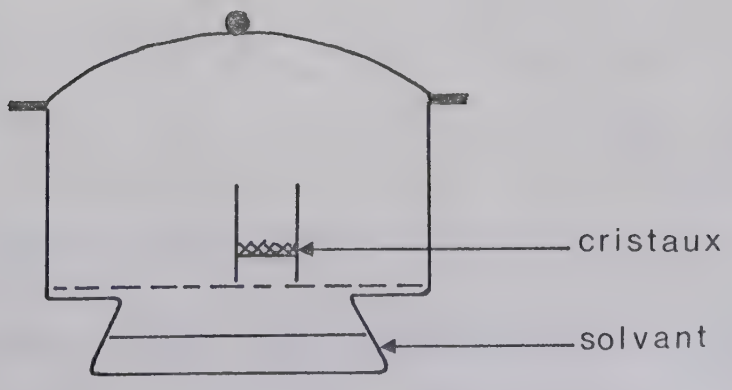
Remarques : Cette valeur n'est pas très précise si l'on tient compte que :

- l'ombrage épaissit certaines boules
- les boules ne sont pas parfaitement calibrées
- l'angle α varie avec l'orientation des cristaux dans le plan
- le pointage des longueur est imprécis

On peut estimer la précision de la mesure à une vingtaine d'Å.

VII - PESEE DU SOLVANT INCLU.

La reprise de solvant se fait dans un dessicateur comme le montre le schéma suivant :



Le récipient qui contient les cristaux est un verre fritté de porosité 3.

Afin d'éviter toute évaporation du solvant au cours de la pesée, le fritté et l'échantillon sont placés très rapidement dans un pèse-filtre à bouchon rodé.
On pèse donc :

1°/ Le pèse-filtre + le fritté + l'échantillon sec
2°/ Le pèse-filtre + le fritté + l'échantillon humide.

La quantité de solvant adsorbé est obtenue par différence. On a auparavant vérifié que le fritté seul ne reprenait pas de poids.

VIII - DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

La réalisation de diffractions au microscope électronique nécessite des réglages particulièrement soignés, c'est pourquoi nous insisterons sur cette partie expérimentale.

VIII-1. Préparation des grilles carbonées.

Il s'agit ici de préparer des grilles supportant une pellicule de carbone. Il ne reste ainsi qu'à y déposer l'échantillon. La technique employée est, en particulier, décrite par KAY (109).

- on pêche d'abord au moyen d'une grille un film de collodion formé sur une nappe d'eau. Le film déposé sur la grille est alors séché sur papier filtre, puis carboné selon la technique déjà décrite (cf. § V.2).

- on place ensuite la grille dans un réacteur à reflux d'acétone qui extrait le collodion. Il ne reste alors que le seul film de carbone déposé sur la grille, ainsi prête à l'emploi.

VIII-2. Réglage du microscope.

Le microscope est alimenté sous 100 kV de tension ce qui donne

$$\lambda = 0.0387 \text{ Å}$$

Ceci permet de diminuer les phénomènes d'absorption.

D'une façon générale, l'illumination de l'échantillon est réduite au minimum par :

- émission du filament réduite par réglage du courant de Wehnelt ;
- introduction au niveau du 2ème condenseur C_2 d'un diaphragme trés petit (40 µ) qui permet de défocaliser le faisceau tout en limitant la zone irradiée.

On utilise un porte échantillon refroidi à l'azote liquide.

VIII-3. Réalisation de la diffraction.

On monte une grille carbonée sur le porte échantillon et l'on dépose sur celle-ci une goutte de l'échantillon au moyen d'un capillaire.

On trempe immédiatement et ce pendant quelques secondes, le porte échantillon dans un Dewar rempli d'azote liquide, sans que la goutte ait eu le temps de sécher. En même temps on déclenche le système de refroidissement du porte échantillon.

On introduit très rapidement l'échantillon dans le microscope afin d'éviter toute condensation d'humidité ambiante. On laisse la température se stabiliser, puis on enclanche la haute tension.

On procède alors à un réchauffement progressif (contrôlé par effet Joule) de l'échantillon. Une sublimation

se produit, entretenue par le vide du microscope, ce qui permet d'éliminer l'excès de solution.

On arrête le réchauffement vers -50°C et l'on refroidit à nouveau à -160°C. A la suite de ce traitement on a éliminé la solution en excés (échantillon clarifié). Sinon, on doit réchauffer un peu plus en prenant garde à ne pas sublimer le solvant inclu dans le cristal. L'échantillon est alors prêt à diffracter.

Remarques :-L'échantillon ne doit pas être irradié tout le temps que dure le cycle. Et d'une façon générale on n'irradiera que le cristal que l'on fait diffracter ce qui est facilité par le choix du diaphragme.

-Le microscope se contamine très rapidement du fait du départ des solvants dans la colonne. On doit réchauffer le dispositif d'anticontamination du microscope toutes les 2 grilles.

-Au dessus de -40°C on n'obtient pas de cliché de diffraction.

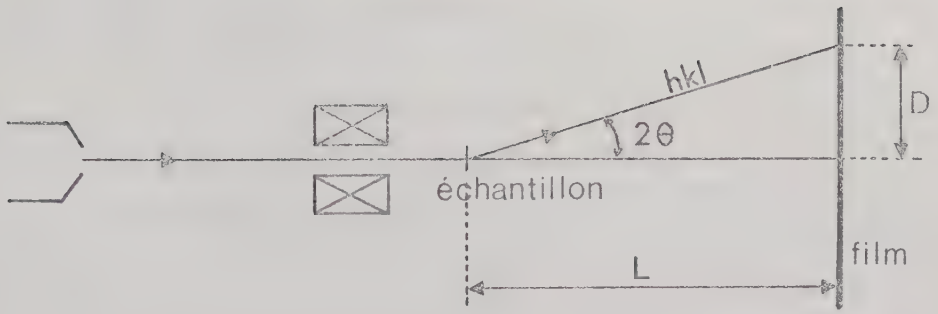
VIII-4. Etalonnage de la rotation.

Lorsque par simple commutation on passe du cristal à son cliché de diffraction, un certain décalage est introduit entre les deux images.

Pour étalonner cette rotation, on a fait diffracter un cristal de trioxyde de molybdène dont on connaît parfaitement l'orientation de la figure de diffraction / cristal. Cette méthode est décrite par KAY (109). Nous avons constaté une rotation de 17°.

VIII-5. Exploitation des clichés.

Les différentes grandeurs intervenant dans le cliché peuvent être symbolisées sur le schéma page suivante :



L'angle 2θ est relié aux distances réticulaires par la relation de BRAGG : $2\,d\,\sin\theta = \lambda$

La connaissance de θ nécessite la mesure de D et L. L est une constante de l'appareil, c'est ce que l'on appelle la longueur de caméra.

Lorsque L est connu, on mesure D sur le cliché ce qui permet de déterminer θ .

$$tg2\,\theta = \frac{D}{L}$$

- Longueur de caméra.

On la mesure en faisant diffracter un échantillon d'or dont on connaît les distances réticulaires. On connaît

λ = 0.0387 Å et d_{or} = 2.37 Å (1er anneau)

on mesure : D_{or} = 24.80 mm (1er anneau)

d'où L = 1540 mm.

Cette valeur n'est exacte que pour un réglage donné du microscope et change dès que l'on change le courant

des lentilles (phénomène d'hystérésis). Dans ces conditions elle permet d'atteindre n'importe quelle valeur des d (hkl) par mesure des D correspondants.

- Calcul des distances réticulaires.

En pratique, nous n'utiliserons pas la valeur de L . En effet, les clichés que nous réalisons ne comportent que des points très près du centre et dans ces conditions on peut écrire que :

$$2\theta = \frac{D}{L} \qquad \text{et} \qquad 2\theta = \frac{\lambda}{d}$$

d'où $Dd = L = Cte$ pour un réglage donné.

Après chaque série de mesure, on fait diffracter l'échantillon d'or et on écrit :

$D_i d_i = (D_i d_i)_{or}$ pour une même longueur de caméra.

on cherche d_i : $$d_i = \frac{1}{D_i} (d_i D_i)_{or}$$

Sur nos clichés, nous avons un seul anneau pour l'or, qui correspond à une distance de 2.37 Å.

$$d_i = 2.37 \frac{D_{or}}{D_i} \quad \text{en } \mathring{A}$$

Le pointage des distances se fait à l'aide d'une loupe micrométrique.

- Mesure des angles.

Ils sont mesurés directement au rapporteur.

VIII-6. Incertitudes.

Les facteurs d'erreur sont :

- l'imprécision sur le pointage des taches
- l'approximation $\sin 2\theta \simeq 2\theta$
- l'imprécision sur la valeur 2.37 Å pour d_{or}.

Un simple développement limité montre que l'approximation angulaire nous fait faire une erreur systématique absolue 10^{-4} Å donc négligeable.

L'imprécision sur la valeur de la 1ère distance de l'or est elle aussi très faible. Il reste que la cause essentielle d'erreur est le pointé des distances à cause de la largeur des taches.

$$\frac{\Delta d_i}{d_i} \simeq \frac{\Delta D_{or}}{D_{or}} + \frac{\Delta D_i}{D_i}$$

Les valeurs types sont : $2D_{or} = 52 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$

$2D_1 = 11.7 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$

d'où $$\frac{\Delta d_1}{d_1} < \frac{0.4}{100} + \frac{1}{100}$$

$$< 1.5\ \%$$

N.B. : Il peut se faire que l'échantillon soit légèrement "tilté" (c'est-à-dire qu'il ne soit plus exactement perpendiculaire au faisceau électronique). Cela entraine une modification des angles et des distances, en particulier dans notre cas, on trouve $\alpha \neq 90°$

et $d_1 \neq d_2$. Nous avons effectué de nombreuses mesures afin de moyenner cet effet.

IX - RAYONS-X.

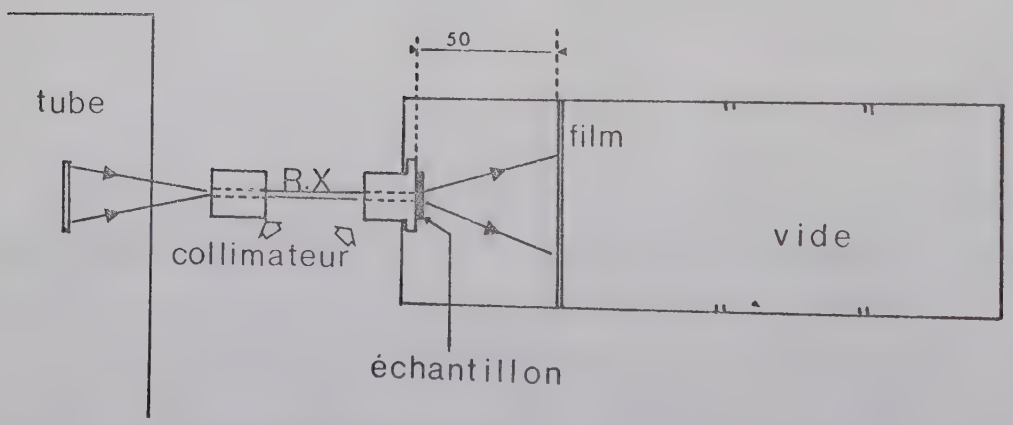
Nous avons utilisé la technique que les anglo-saxons appellent "Pinhole Collimation" (110).

IX-1. Appareillage.

Le générateur de rayons-X est un générateur Philips avec tube à microfoyer ponctuel.

La caméra est une caméra Wahrus fonctionnant sous vide et équipée de deux collimateurs à trous de 0.020 inch de diamètre.

Le montage des différents équipements est indiqué sur le schéma suivant :



IX-2. Préparation des échantillons.

Les échantillons sont montés dans des tubes capillaires de verre (Figure 51).

- Cristaux humides.

a- Une suspension cristalline est prélevée par capillarité (tube ouvert aux deux extrémités).

b- Les deux extrémités sont parfaitement scellées à la flamme. Il est important de ne laisser aucune fuite car la caméra est toujours maintenue sous vide.

c- Le capillaire est monté sur le collimateur.

N.B. : On peut procéder à la suite de b) à la centrifugation du capillaire. Les cristaux sont ainsi tassés ce qui permet une meilleure définition du cliché. Il faut alors placer le culot du capillaire en face du trou du collimateur.

- Cristaux sous vide.

d- Il suffit de briser une extrémité du capillaire. Tout le solvant est aspiré par la pompe à palette de la caméra

- Cristaux sous atmosphère contrôlée.

e- On introduit dans un capillaire scellé à un bout, des cristaux séchés dans une boîte de Petri.

f- On casse le fond du capillaire en évitant de faire tomber les cristaux.

g- On renverse le capillaire dans un récipient rempli du

solvant choisi. Le solvant monte dans le capillaire.

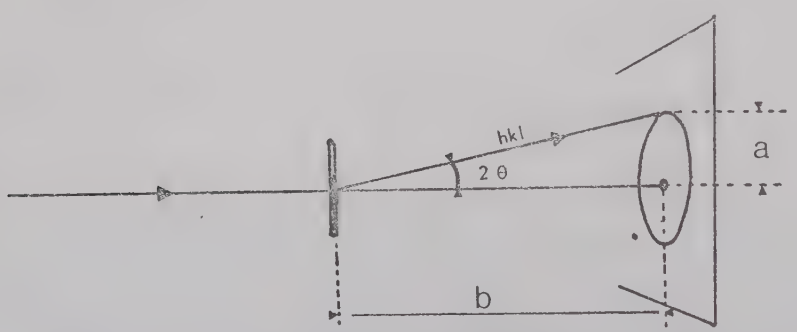
h- On scelle les deux extrémités avec beaucoup de précautions.

i- Le résultat final est un capillaire avec d'un côté les cristaux, de l'autre le solvant.

IX-3. Réalisation des clichés.

- Tension d'alimentation : 40 kV
- Intensité du courant : 20 mA
- λ = 1.54 18 Å (Cu Kα)
- temps d'exposition du film :
  .7 à 8 heures pour une distance film-échantillon de 5 cm environ ;
  .2 à 3 heures pour une distance de 2,5 cm.

IX-4. Dépouillement des clichés.



Les principes du calcul sont les mêmes que ceux exposés pour la diffraction électronique :

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

$$tg2\theta = \frac{a}{b}$$

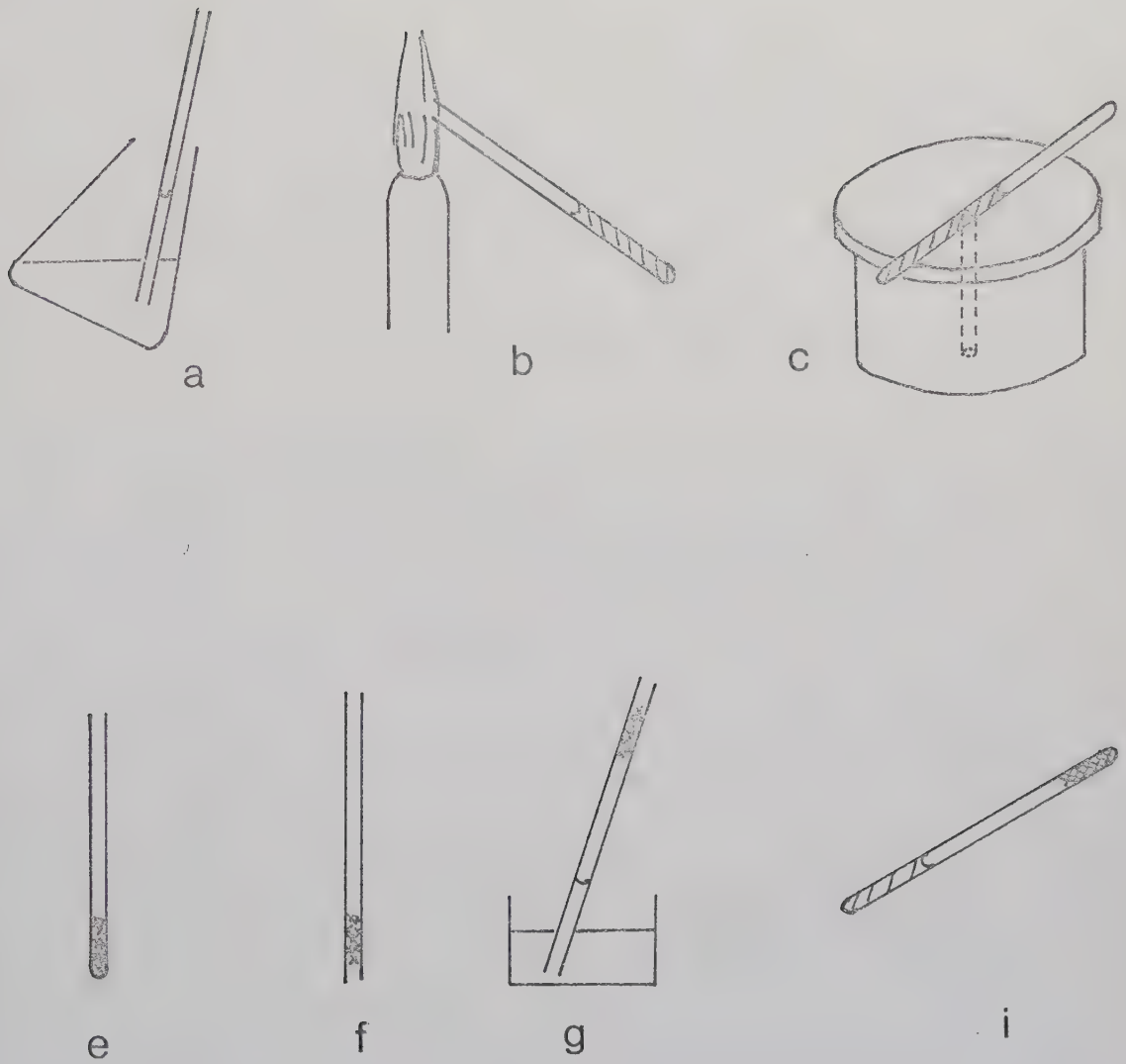


Figure 51 Préparation des échantillons pour la diffraction aux rayons X.

- λ est connu (CuK_α = 1.54 176 Å).
- θ est calculé à partir des valeurs de a et b.
- a est mesuré directement sur le cliché.
- b est de l'ordre de 5 cm. Sa valeur exacte est obtenue en faisant diffracter en même temps que l'échantillon un échantillon standart (NaF) dont on connaît la distance d = 2.319 Å. Ce qui donne $tg2\theta = 0.80738$.

L'ordre des calculs est donc le suivant :

- Mesure de 2a standard afin de déterminer b, constante de l'appareil pour un cliché donné. (On mesure 2a et non pas a afin de limiter l'erreur relative).

$$b = \frac{2a}{1.61476}$$

- Mesure des diamètres 2a de l'échantillon proprement dit (en mm).
- Calcul des valeurs de $tg2\theta$:

  N.B. Si b est parfaitement réglée à 50 mm, les valeurs de $tg2\theta$ sont immédiatement obtenues puisque

  $$tg2\theta = \frac{2a}{100}$$

- Calcul des valeurs 2θ correspondamtes, en degrés et dizièmes de degrés. On utilise pour cela une table.
- Il suffit alors de se référer à une table donnant les distances d en fonction de 2θ pour la radiation CuK_α.

IX-5. Incertitude sur les mesures.

L'erreur la plus importante est celle que l'on introduit dans la mesure de b et de a , l'utilisation des tables permettant de réduire au minimum les marges d'erreurs sur les calculs ultérieurs.
On considère donc que :

$$\frac{\Delta d}{d} \simeq \frac{\Delta(2a)}{2a} + \frac{\Delta(2b)}{2b}$$

L'erreur absolue lors de la mesure des diamètres des anneaux est d'environ 0,2 mm pour l'échantillon.

L'anneau du standart est plus diffus, ce qui fait que 2b est connu à 0,3 mm prés.

Les valeurs de 2a vont de 15 mm à 75 mm.
On a donc :

$\frac{\Delta 2a}{2a}$ qui varie de 1,4 % (1er anneau)
à 0,4 % (13e anneau)

$\frac{\Delta 2b}{2b} \simeq 0,6\ \%$

-o-O-o-

B I B L I O G R A P H I E

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

(1) P.H. TILL, J. Polymer Sci., 24, 301 (1957).

(2) A. KELLER, Phil. Mag., 2, 1171 (1957).

(3) E. W. FISCHER, Z. Naturfordch., 12a, 753 (1957).

(4) P. H. GEIL, "Polymer single crystal", Wiley Intersciences, New York (1963).

(5) R. A. FAVA, J. Polymer Sci., D, 5, 1 (1971).

(6) F. H. WINSLOW, M. Y. HELLMAN, W. MATREYEK, R. SALOVEY, J. Polymer Sci., B, 5, 89 (1967).

(7) D. M. SADLER, T. WILLIAMS, A. KELLER, I. M. WARD, J. Polymer Sci., A2, 7, 1819 (1969).

(8) A. KELLER, Y. UGADAWA, J. Polymer Sci., A2, 8, 19 (1970).

(9) G. GIANNONI, F. J. PADDEN, H. D. KEITH, Biochem., 62, 964 (1969).

(10) D. W. JONES, O. ELLEFSEN, B. A. TONNESEN, in "Cellulose and cellulose Derivatives", part IV, N. M. BIKALES and L. SEGAL Eds., Wiley Interscience New York (1971).

(11) B. ZASLOW, in "Starch : Chem. and Tech.", Vol.1, Academic Press, New York (1965).

(12) R. H. MARCHESSAULT, F. F. MOREHEAD, N. M. WALTER, C. P. J. GLAUDEMANS, T. E. TIMELL, J. Polymer Sci., 51, S 66 (1961).

(13) B. G. RÅNBY, R. W. NOE, J. Polymer Sci., 51, 337 (1961).

(14) R. St. J. MANLEY, J. Polymer Sci., 47, 509 (1960).

(15) R. St. J. MANLEY, J. Polymer Sci., A, 1, 1875 (1963).

(16) R. St. J. MANLEY, J. Polymer Sci., A, 1, 1893 (1963).

(17) G. N. PATEL, R. D. PATEL, Polymer, 10, 932 (1969).

(18) G. N. PATEL, R. D. PATEL, J. Polymer Sci., A2, 8, 47 (1970)

(19) S. MUNEKATA, H. SOBUE, J. Polymer Sci., B, 5, 1043 (1967).

(20) H. MAEDA, H. KAWADA, T. KAWAI,
Makromol. Chem., 131, 169 (1970).

(21) H. MAEDA, H. KAWADA, T. KAWAI,
J. Polymer Sci., C, 30, 543 (1970).

(22) R. St. J. MANLEY, J. Polymer Sci., A, 2, 4503 (1964).

(23) Y. YAMASHITA, J. Polymer Sci., A, 3, 3251 (1965).

(24) Y. YAMASHITA, J. Polymer Sci., A2, 4, 161 (1966).

(25) H. BITTIGER, E. HUSEMANN, Makromol. Chem., 96, 92 (1966).

(26) H. BITTIGER, E. HUSEMANN,
Chem. Soc., Spec. Publ. nº23, 159 (1967).

(27) H. BITTIGER, E. HUSEMANN, A. KUPPEL,
Cellulose Chem. Tech., 3, 477 (1969).

(28) H. BITTIGER, E. HUSEMANN, A. KUPPEL,
J. Polymer Sci., C, 28, 45 (1969).

(29) R. St. J. MANLEY, Nature, 204, 1155 (1964).

(30) G. QUIGLEY, Ph. Thesis, N.Y. State College of Forestry,
Syracuse (U.S.A.), (1969).

(31) R. St. J. MANLEY, travail non publié.

(32) F. W. BILLMEYER,"Textbook of Polymer Science",
Wiley Interscience, New York (1962).

(33) M. L. MILLER, "The Structure of Polymers",
Reinhold Publ. Corp. (1966).

(34) F. RODRIGUEZ,"Principles of Polymers Systems",
Mc. Graw Hill (1970).

(35) R. L. WHISTLER, "Methods in Carbohydrates Chemistry", Vol.III, Academic Press New York (1963).

(36) J. C. MOORE, J. Polymer Sci., A, 2, 835 (1964).

(37) J. F. JOHNSON, R. S. PORTER, J. Polymer Sci., C, 21,(1968).

(38) J. CAZES, J. Chem. Educ., 47, A505 (1970).

(39) T. E. MULLER, W. J. ALEXANDER, J. Polymer Sci., C, 21, 283 (1968).

(40) L. J. TANGHE, W. J. REBEL, R. J. BREWER, J. Polymer Sci., A1, 6, 1697 (1968).

(41) L. J. TANGHE, W. J. REBEL, R. J. BREWER, J. Polymer Sci., A1, 7, 1635 (1969).

(42) L. J. TANGHE, W. J. REBEL, R. J. BREWER, J. Polymer Sci., A1, 8, 2935 (1970).

(43) P. A. OKUNEV, S. P. DOROFEEV, Z. A. KUDRJAVCEVA, D. G. TARAKANOV, Vysokomolek. Soedin., A, S. S. S. R., 13, 1683 (1971).

(44) J. CAZES, J. Chem. Educ., 43, A625 (1966).

(45) L. SEGAL, J. D. TIMPA, J. I. WADSWORTH, J. Polymer Sci., A1, 8, 3577 (1970).

(46) J. M. COWIE, R. J. RANSON, Makromol. Chem., 143, 105 (1971).

(47) F. H. HOLMES, D. J. SMITH, Trans. Faraday Soc., 53, 67 (1957).

(48) D. GAGNAIRE, M. VINCENDON, Bull. Soc. Chimique de France, 8, 3413 (1968).

(49) R. J. E. CUMBERBIRCH, W. G. HARLAND, J. Text. Inst., 49, T664 (1958).

(50) F. HOWLETT, J. Text. Inst., T123 (1944).

(51) A. J. FATIADI, Carbohyd. Res., 6, 237 (1968).

(52) H. M. KAUSTINEN, O. A. KAUSTINEN, H. A. SWENSON, Carbohyd. Res., 11, 267 (1969).

(53) A. KELLER, Kolloid Z. Z. Polymere, 197, 98 (1964).

(54) A. KELLER, Kolloid Z. Z. Polymere, 231, 386 (1969).

(55) A. KELLER, Rept. Progr. Phys., 31, 623 (1968).

(56) A. SHARPLES, "Introduction to Polymer Cristallisation", Arnold, London (1966).

(57) D. A. BLACKADDER, J. Macromol. Sci., C1, 2, 297 (1967).

(58) H. G. ZACHMANN, Advan. Polymer Sci., 3, 581 (1964).

(59) L. MANDELKERN, "Cristallization in Polymers", Mc. Graw Hill, New York (1963).

(60) P. INGRAM, A. PETERLIN, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technologie", Vol. 9, Wiley Interscience, New York (1968).

(61) R. A. FAVA, Br. Polymer J., 1, 59 (1969).

(62) J. I. LAURITZEN, J. D. HOFFMAN, J. Res. N.B.S., 64A, 73 (1960).

(63) J. I. LAURITZEN, J. D. HOFFMAN, J. Res. N.B.S., 65A, 297 (1961).

(64) F. L. BINSBERGEN, Kolloid Z. Z. Polymere, 237, 289 (1970).

(65) F. L. BINSBERGEN, Kolloid Z. Z. Polymere, 238, 389 (1970).

(66) A. SKOULIOS, Kolloid Z. Z. Polymere, 234, 1059 (1969).

(67) H. D. KEITH, R. G. VADIMSKY, F. J. PADDEN, J. Polymer Sci., A2, 8, 1687 (1970).

(68) W. SCHLESINGER, H. M. LEEPER, J. Polymer Sci., 11, 203, (1953).

(69) A. J. KOVACS, J.A. MANSON, Kolloid Z. Z. Polymere, 214, 1 (1966).

(70) D. J. BLUNDELL, A. KELLER, A. J. KOVACS, J. Polymer Sci., B, 4, 481 (1966).

(71) G. VIDOTTO, D. LEVY, A. J. KOVACS, Kolloid Z. Z. Polymer, 230, 289 (1969).

(72) D.J. BLUNDELL, A. KELLER
J. Macromol. Sci., B2, 2, 301 (1968).

(73) D.J. BLUNDELL, A. KELLER,
J. Macromol. Sci., B2, 2, 337 (1968).

(74) G.N. PATEL, R.D. PATEL, European Polym. J., 6, 657 (1970).

(75) D.C. BASSETT, A. KELLER, Phil. Mag., 7, 1553 (1962).

(76) D.M. SADLER, J. Polymer Sci., A2, 9, 779 (1971).

(77) B. LOTZ, A.J. KOUACS, Kolloïd Z. Z. Polymere,
209, 97 (1966).

(78) K. MEYERSEN in Polymer Handbook, IV-226, edited by
J. BRANDRUP and E.H. IMMERGUT, Wiley Interscience,
N.Y. (1966).

(79) B.P. ROUSE, Jr., in Encyclopedia of Polym. Sci. and
Techn., vol. 3, 346, edited by H.F. MARK, N.G. GAYLORD
and N.M. BIKALES, Wiley Interscience, N.Y. (1965).

(80) P.H. GEIL, J. Polymer Sci., 44, 449 (1960).

(81) H.K. LIVINGSTON, R.L. GREGORY, J. Polymer. Sci.,
A2, 9, 208 (1971).

(82) A.J. KOVACS, B. LOTZ, A. KELLER,
J. Macromol. Sci., B3, 3, 385 (1969).

(83) D.H. RENEKER, P.H. GEIL, J. Appl. Phys., 31, 1916 (1960)

(84) H. BITTIGER, A. KUPPEL, Communication personnelle.

(85) D.C. BASSETT, F.C. FRANK, A. KELLER, Nature, 184, 810
(1959).

(86) D.C. BASSETT, F.C. FRANK, A. KELLER, PhiL. Mag.,
8, 1739 (1963).

(87) D. C. BASSETT, F.C. FRANK, A. KELLER, Phil. Mag.,
8, 1753 (1963).

(88) W.D. NIEGISCH, J. Polymer Sci., B, 4, 531 (1966).

(89) P.H. GEIL, C.A. GARBER, Makromol. Chem., 11 , 2531
1 8).

(90) D.C. BASSETT, Phil. Mag., 10, 595 (1964).

(91) D.C. BASSETT, Phil. Mag., 17, 37 (1968).

(92) D.M. SADLER, A. KELLER, Kolloïd Z. Z. Polymere, 239, 641 (1970).

(93) D.M. SADLER, A. KELLER, Kolloïd Z. Z. Polymere, 242, 1081 (1970).

(94) W.O. STATTON, P.H. GEIL, J. Appl. Polymer Sci., 3 357 (1960).

(95) H. BITTIGER, A. KUPPEL, Communication avant publication.

(96) P. CLEMENT, Ann. Chim., 2, 420 (1947).

(97) R.J.B. MARSDEN, J.M. BAINBRIDGE, A. MORRIS, Trans. Faraday Soc., 39, 1 (1943).

(98) W.R. MOORE, R. SHUTTLEWORTH, J. Polym. Sci., B, 2, 89 (1964).

(99) W.R. MOORE, Chem. Soc., Spec. Publ. n° 23, 185 (1967).

(100) W.J. DULMAGE, J. Polymer Sci., 26, 277 (1957).

(101) B.S. SPRAGUE, J.L. RILEY, H.D. NOETHER, Text. Res. J., 28, 275 (1958).

(102) J.J. CREELY, C.M. CONRAD, Text. Res. J., 35, 184 (1965).

(103) S. WATANABE, M. TAKAI, J. HAYASHI, J. Polymer. Sci., C, 23, 825 (1968).

(104) A.M. HINDELEH, D.J. JOHNSON, Polymer, 11, 666 (1970).

(105) C.L. SMART, C.N. ZELLNER, in Cellulose and Cellulose Derivatives, part V, N.M. BIKALES, L. SEGAL Eds., Wiley Interscience, N.Y. (1971).

(106) H. CHANZY, E. ROCHE, R. VUONG, Kolloïd Z. Z. Polymere, 248, 1034 (1971).

(107) E. Mc. CAFFERY, Laboratory preparation for Macromol. Chem., Mc. GRAW HILL, N.Y. (1970).

(108) C. MAGNAN, Traité de Microscopie Electronique, Tome I, Herman Paris (1961).

(109) D.H. KAY, Techniques for Electron Microscopy, Davis Company, Pa (1955).

(110) L.E. ALEXANDER, X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, P. 102, Wiley Interscience, N.Y. (1969).

-o-O-o-

Grenoble,

M. TRAYNARD
Directeur de l'École
Professeur à l'Université
Scientifique et Médicale

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

ERRATA

p. 105 : 24ème ligne

au lieu de : affaissement de la grille support
lire : affaissement du carbone support.

25ème ligne

au lieu de : étalonnage de la déviation
lire : étalonnage de la rotation.

p. 109 :

au lieu de : $D_1 = D_2 = 10,5$ Å
lire : $d_1 = d_2 = 10,5$ Å.

p. 112 : 4ème ligne

au lieu de : diffraction aux petits angles
lire : diffraction aux grands angles.

p. 120 : 4ème et 5ème ligne

au lieu de : solution dans le nitrométhane
lire : solution dans le nitroéthane.